

THÈSES

PRÉSENTÉES

A LA FACULTÉ DES SCIENCES
DE L'UNIVERSITÉ DE NANCY

POUR OBTENIR

LE TITRE DE DOCTEUR ÈS SCIENCES PHYSIQUES

PAR

LOUIS COLOMBIER

LICENCIÉ ÈS SCIENCES

DIRECTEUR DU LABORATOIRE MUNICIPAL DE SAINT-ETIENNE

1^{re} THÈSE

L'ÉTAT PASSIF DES MÉTAUX — ÉTUDE DE LA PASSIVITÉ DU NICKEL

2^e THÈSE

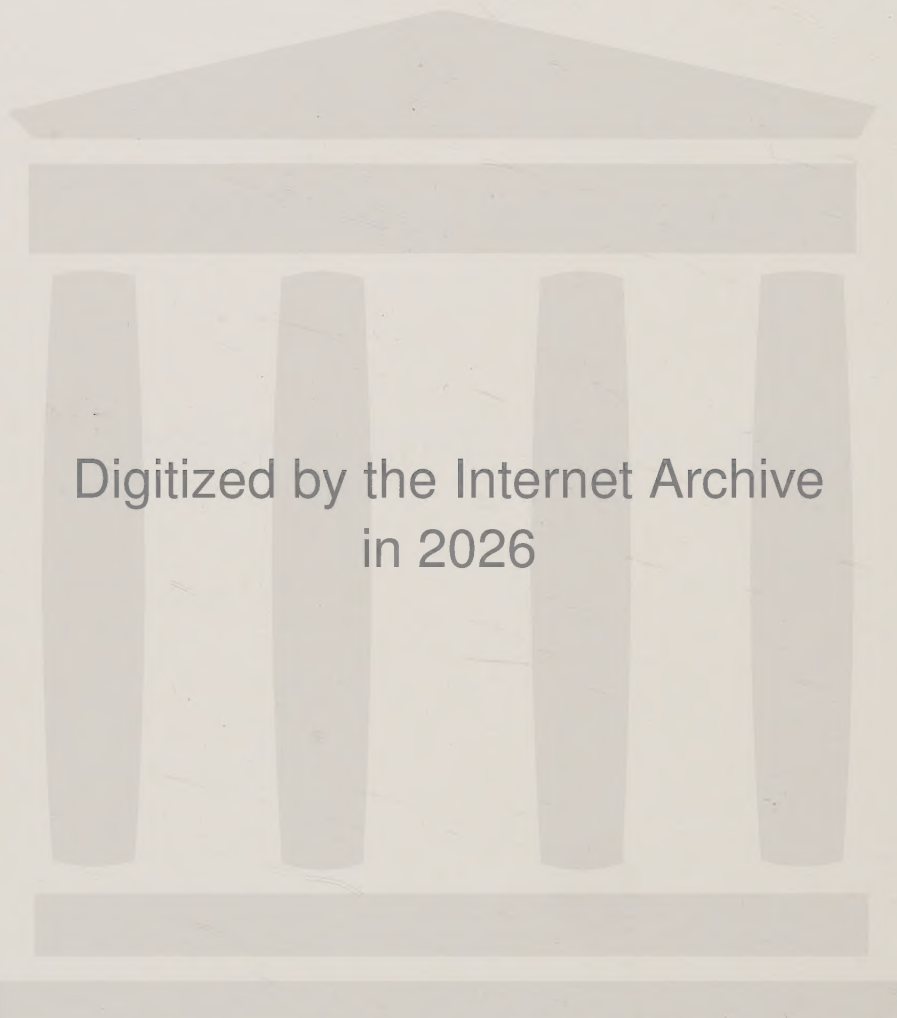
PROPOSITIONS DONNÉES PAR LA FACULTÉ

Soutenues le 18 Janvier 1936, devant la Commission d'Examen

<i>Jury..</i> {	MM. A. TRAVERS	{ <i>Président</i>	
	CHEVALLIER		{ <i>Examineurs</i>
	P. LAFFITTE		
	P. CHEVENARD		

L'ÉTAT PASSIF des MÉTAUX

ÉTUDE de la PASSIVITÉ du NICKEL



Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41555808_0001

THÈSES

PRÉSENTÉES

A LA FACULTÉ DES SCIENCES
DE L'UNIVERSITÉ DE NANCY

POUR OBTENIR

LE TITRE DE DOCTEUR ÈS SCIENCES PHYSIQUES

PAR

LOUIS COLOMBIER

LICENCIÉ ÈS SCIENCES

DIRECTEUR DU LABORATOIRE MUNICIPAL DE SAINT-ETIENNE

1^{re} THÈSE

L'ÉTAT PASSIF DES MÉTAUX — ÉTUDE DE LA PASSIVITÉ DU NICKEL

2^e THÈSE

PROPOSITIONS DONNÉES PAR LA FACULTÉ

Soutenues le Janvier 1936, devant la Commission d'Examen

<i>Jury..</i> }	MM. A. TRAVERS	<i>Président</i>
	CHEVALLIER	<i>Examinateurs</i>
	P. LAFFITTE	
	P. CHEVENARD	

FACULTÉ DES SCIENCES DE L'UNIVERSITÉ DE NANCY

MM.

Doyen..... R. CORNUBERT

Assesseur..... GAIN

Doyens honoraires..... { PETIT, LEAU.

Professeurs honoraires.. { CARTAN, BLAISE, THOULET, GUYOT, GUNTZ, GRIGNARD,
E. DARMOIS, GUTTON, PETIT, CROZE.

Maîtres de Conférences honoraires..... { FÉRÉE, DELATOUR, RICHARD, FRIEDEL.

<i>Professeurs</i>	CUÉNOT	Zoologie.
	MAUDUIT	Electrotechnique.
	GAIN	Botanique.
	HUSSON	Mécanique rationnelle.
	TRAVERS	Chimie industrielle.
	VAVON.....	Chimie organique.
	BOURION.....	Chimie physique et Électric.
	LEAU.....	Calcul différentiel et intégral.
	N.	Analyse supérieure.
	FALLOT	Géologie.
	CORNUBERT.....	Chimie.
	LONGCHAMBON.....	Minéralogie.
	COURTOT	Chimie appliquée à la teinture.
	MENTRÉ	Mécanique appliquée.
	BOUIN.....	Zoologie appliquée.
	DE MALLEMANN.....	Physique.
CHEVALLIER	Physique.	
LAFFITTE	Chimie minérale.	
JOLY	Géologie de Lorraine.	



<i>Maîtres de Conférences</i> ..	RAYBAUD	Botanique.
	DELSARTE	Mathématiques appliquées.
	POIROT.....	Physique.
	LAPORTE.....	Physique.

Chargé de cours DUBREUIL..... Analyse supérieure.

Secrétaire BERTRAND

A MA FEMME,

qui, par la lumière et la joie répandue sur ma vie,
fut le véritable artisan de cette œuvre.

A MON FILS.

à Monsieur A. TRAVERS

Directeur de l'Institut Chimique

Professeur à la Faculté des Sciences de l'Université de Nancy,

*en témoignage de profonde reconnaissance
et de très respectueux dévouement.*

à Monsieur P. CHEVENARD

Ex-Professeur de Métallurgie
à l'École Nationale Supérieure des Mines de Saint-Etienne

Hommage respectueux.

TABLE DES MATIÈRES

	PAGES
Introduction	1

PREMIÈRE PARTIE

L'ÉTAT PASSIF DES MÉTAUX

Chapitre Premier

Instruction. Historique.	3
----------------------------------	---

Chapitre II

Exposé des faits : 1. Le Fer	6
Passivité Chimique.	6
Passivité Electrochimique	10
Propriétés du fer passif	13

Chapitre III

Exposé des faits : II. Les autres Métaux	16
La passivité du Nickel.	16
La passivité du Chrome.	18
La passivité de l'Aluminium.	19
La passivité des autres Métaux	20
La passivité des Alliages	22

Chapitre IV

Les théories de la passivité	25
Théorie de la passivité de pénétration	30
Théorie de la passivité de recouvrement W. J. Muller	31

DEUXIÈME PARTIE

ÉTUDE EXPÉRIMENTALE DE LA PASSIVITÉ DU NICKEL

Chapitre Premier

Le Potentiel Normal du Nickel :	35
1 ^o État actuel de la question	35
Essais Préliminaires	38

Chapitre II

Le Potentiel Normal du Nickel :	45
2° Détermination. Influence des traitements	45

Chapitre III

Le Potentiel Normal du Nickel :	58
3° Influence de l'acidité.	58
4° Variation simultanée de l'acidité et de la teneur de l'électrolyte en ions Ni^{++} ..	60
5° Généralisation pour les autres Métaux	64

Chapitre IV

La Passivation par les oxydants	67
---	----

Chapitre V

Passivation Electrochimique.	76
Conclusions Générales	87
Bibliographie	91

INTRODUCTION

Il est inutile de souligner l'importance croissante de l'étude de la corrosion. La nécessité de protéger les métaux usuels contre une destruction trop rapide, l'obligation de préparer des alliages résistant à des conditions d'emploi de plus en plus dures, ont conduit à un nombre considérable de travaux. Mais, bien souvent, ces études, dictées par des besoins industriels immédiats, ont été entreprises dans le but de noter empiriquement des faits et de déterminer la résistance de tel ou tel métal à un réactif donné, et non pour éclaircir le mécanisme de cette action. Aussi, parmi l'énorme masse d'expériences, très peu seulement ont apporté quelque lumière dans ces phénomènes si complexes : ce sont celles qui furent inspirées par la « véritable méthode scientifique », comme l'a indiqué le Professeur TRAVERS ¹⁾, c'est-à-dire celles au cours desquelles le chercheur s'est efforcé de dégager les facteurs dominants et a étudié isolément chacun d'eux, dans l'espoir de parvenir enfin à la connaissance du mécanisme de la corrosion.

Parmi ces « facteurs dominants », nous en retiendrons un, dont l'importance est certainement considérable : c'est la possibilité présentée par beaucoup de métaux, parmi les plus usuels, de subir dans des conditions déterminées, une modification superficielle telle qu'ils se comportent désormais, et pendant un temps plus ou moins long, comme des métaux nobles : c'est le phénomène de *passivité*.

Cette importance apparaît encore plus nettement si l'on remarque que la corrosion se réduit, d'après les théories actuellement admises, à une action électrochimique, alors que la passivité se traduit précisément par une modification du comportement électrochimique du métal.

La corrosion provient en effet, pour une part, de la dissolution anodique du métal, qui, au contact d'un élément dont la tension de dissolution est plus faible que la sienne, constitue l'anode soluble d'une pile. Cette pile peut d'ailleurs aussi bien s'établir entre deux métaux différents qu'entre deux parties d'un même métal lorsqu'il y a hétérogénéité, c'est-à-dire quand sous une influence quelconque, le potentiel a été modifié en certains points. Dans d'autres cas, la corrosion est due au déplacement de l'hydrogène de l'électrolyte suivant le processus classique :



lorsque le potentiel du métal Me (supposé ici divalent) est plus négatif que celui de l'hydrogène dans le même électrolyte. De toutes manières, l'attaque du métal et sa dissolution sont en étroite liaison avec son potentiel électrolytique et elles ont d'autant moins de chances de se produire que ce potentiel est plus élevé ou moins négatif. (+)

(+) Dans toute cette étude, nous avons adopté le signe du potentiel d'électrode recommandé par la Bunsen Gesellschaft et le Bureau of Standard US, convention d'après laquelle les métaux nobles sont considérés comme électropositifs; c'est le signe inverse de celui admis à la suite de Berzélius.

De son côté, la passivité apparaît comme un changement superficiel du métal, tel que sa tension de dissolution est diminuée, c'est-à-dire qu'il se comporte désormais comme noble, ou en d'autres termes qu'il devient plus électro-positif. Il est clair qu'un processus dans lequel le potentiel électrolytique d'un métal est ainsi modifié doit avoir une répercussion profonde sur la corrosion. Nous avons donc pensé qu'une connaissance plus nette de la passivité permettrait peut-être d'éclaircir des faits encore inexpliqués.

Nous nous sommes ainsi proposé au cours de ces travaux, d'étudier d'abord d'une façon générale l'ensemble des phénomènes : il n'existe pas à notre connaissance de monographie française de cette question et ceci nous a conduit à donner un certain développement à la première partie de notre exposé. Nous avons institué ensuite une série d'expériences portant plus spécialement sur le nickel. Le choix de ce métal est justifié par son importance technique et son emploi dans la plupart des alliages incorrodables : il donne, en effet, avec les autres métaux un grand nombre de solutions solides, à une seule phase, qui doivent présenter par cela même, conformément à la théorie électrochimique, une grande résistance à la corrosion. En outre, ce métal se passive avec une grande facilité et, malgré cela, nous ne possédons encore que peu de données certaines sur son comportement.

Notre double but sera d'obtenir des précisions sur les propriétés du nickel dans les divers réactifs et, si cela nous est possible, de présenter des arguments pour ou contre les différentes théories proposées dans ce domaine.

Ces recherches ont été effectuées au Laboratoire municipal de Saint-Etienne. M. TRAVERS, professeur à la Faculté des Sciences et Directeur de l'Institut chimique de Nancy a bien voulu accepter, malgré l'éloignement, de les diriger. Nous lui adressons ici nos respectueux et très vifs remerciements pour les bienveillants conseils qu'il nous a prodigués. Ces travaux ont été honorés d'une subvention du Service des recherches de l'Aéronautique : nous présentons à M. le Général GRARD, l'assurance de notre très respectueuse reconnaissance.

PREMIERE PARTIE

L'ÉTAT PASSIF DES MÉTAUX

CHAPITRE PREMIER

INTRODUCTION-HISTORIQUE

Au seuil de toute étude, il est nécessaire de définir aussi nettement que possible son objet, et cette précaution s'impose plus particulièrement encore dans le cas de la passivité. Il y a, en effet, peu de vocable qui englobe une aussi grande diversité de faits.

Passivité, le comportement du fer traité par un acide oxydant fort;

Passivité, celui d'une anode métallique qui, au-dessus d'une certaine densité de courant, cesse de se dissoudre ou se dissout avec un degré de valence supérieur;

Passivité, la résistance à l'eau du magnésium ou de l'aluminium quand ils ont subi le contact de l'air;

Passivité encore, la résistance du plomb à l'acide nitrique fort ou celle du fer au chlore sec ou à l'acide sulfurique à 98 %.

Une telle diversité de faits est encore compliquée par d'importantes différences dans l'intensité des phénomènes. Il est donc bien indispensable d'effectuer un classement et de définir étroitement chaque processus de passivation.

FOERSTER ²⁾ distingue parmi ces phénomènes ceux se rapportant à la « passivité chimique » de ceux justiciables de la « passivité mécanique ». « On devra désigner comme se rattachant à celle-ci, les retards de réaction provoqués par une couche protectrice démontrable et comme reposant sur la première les empêchements qui indiquent une paresse de réaction du métal, accrue elle-même encore par l'action de l'oxygène ».

Une telle distinction, même avec les précisions du contexte, n'est pas satisfaisante : elle suppose en quelque sorte le problème résolu, en admettant connue la cause même des phénomènes. La tendance actuelle est de considérer la passivité comme provoquée dans tous les cas par des couches protectrices d'oxyde (EVANS) ou de sels (W. J. MULLER); la différence supposée par Foerster disparaîtrait ainsi. A cette tendance se rattache la définition de la passivité donnée par M. A. TRAVERS (communication personnelle) :

« La passivité est un recouvrement par un film adhérent, de porosité faible, ce « film pouvant être un oxyde, un hydroxyde, un sel, etc... Tout changement du milieu « peut altérer le recouvrement, donc modifier la passivité ».

Bien que dans tous les cas, la cause du phénomène paraisse être ainsi sinon unique du moins du même ordre, nous devons chercher comme point de départ de cette étude, une classification des faits basés sur leurs caractères les plus apparents plutôt que sur leur interprétation. Les deux caractères suivants nous paraissent pouvoir fournir les bases d'une distinction :

1^o La manière dont le phénomène est provoqué : la passivité chimique, produite par action de réactifs divers est différente de la passivité électrochimique apparaissant après traitement anodique. Cette distinction a été faite par A. TRAVERS.

2^o La persistance de l'altération qui peut être plus ou moins permanente (cas du fer traité par l'acide nitrique) ou tout à fait transitoire (cas du plomb dans le même acide).

Nous pourrions ainsi distinguer trois catégories de phénomènes :

1^o Passivité chimique proprement dite;

2^o Passivité électrochimique;

3^o Phénomènes de protection transitoire.

Nous ne nous occuperons ici que de la passivité chimique proprement dite, et nous n'aborderons les phénomènes électrochimiques que dans la mesure où ils se rattachent aux précédents. Nous donnerons ainsi au mot passivité le sens suivant :

Empêchement de réaction provenant d'une action chimique et persistant après cessation de cette action, sans préjuger des causes de cet empêchement.

Nous ne nous dissimulons pas ce qu'un tel classement peut avoir d'arbitraire et même de fragile. Nous pensons qu'il doit pourtant permettre d'apporter un peu d'ordre dans l'exposé des faits. Il se précisera d'ailleurs au cours de cette étude.

Les phénomènes de passivité furent signalés pour la première fois à la fin du XVIII^e siècle. En 1790, KEIR ³⁾ montra que le fer n'est pas attaqué par l'acide nitrique fumant et fit une description complète du métal qu'il appelait « fer altéré ». Il observa aussi la redissolution de l'argent primitivement déposé sur le fer, avec formation sur celui-ci d'une surface brillante. La non-précipitation de l'argent, de son nitrate, avait d'ailleurs été signalée antérieurement par BERGMANN ⁴⁾. Ces travaux paraissent avoir été oubliés et le phénomène fut redécouvert par WETZLAR ⁵⁾, qui montra son caractère électrochimique : la place du fer dans l'échelle des potentiels est en effet changée. Sa nouvelle position fut précisée à la même époque par FECHNER ⁶⁾ en étudiant le sens du courant dans la pile fer-argent. Un peu plus tard, HERSCHELL ⁷⁾ observa la production de la passivité par le contact d'un métal noble (platine) et sa disparition par celui d'un métal non-noble (zinc) : il réduisit ce phénomène à une action galvanique. Les importants travaux de SCHONBEIN ⁸⁾ et sa controverse avec FARADAY ⁹⁾ terminent cette période initiale. La contribution essentielle de Schonbein, en outre de précisions sur les faits déjà connus, fut la découverte de la passivation du fer par traitement anodique

dans un électrolyte contenant un acide oxygéné, et de son activation par traitement cathodique ou par les composés chlorés, bromés ou iodés. C'est à lui également qu'est dû le terme « passivité ». Enfin, sa discussion avec Faraday donna naissance (par une interprétation douteuse d'ailleurs des idées de ce dernier) à la théorie de la « couche d'oxyde », qui va dominer désormais toute l'histoire de la passivité.

A la même époque, ANDREWS ¹⁰⁾ montra que le bismuth, le cuivre et l'étain peuvent prendre des états similaires.

Après Schonbein, de très nombreux mémoires furent publiés jusqu'à la fin du XIX^e siècle sans qu'il soit apporté de faits nouveaux importants, le nickel et le cobalt (NICKLES ¹¹⁾), l'aluminium (BUFF ¹²⁾) étant alors ajoutés à la liste des métaux pouvant prendre l'état passif.

Les travaux d'HITTORF ¹³⁾ sur la passivité du chrome et du fer renouvelèrent l'intérêt de la question, en faisant clairement apparaître les insuffisances de la théorie de la couche d'oxyde. Dès lors, d'innombrables recherches furent publiées : la plupart ont pour but non seulement de découvrir des faits nouveaux, mais surtout de présenter une théorie expliquant mieux l'ensemble des phénomènes. Beaucoup portent sur d'autres métaux que le fer : le tungstène, le molybdène, le plomb, le columbium, le vanadium, le niobium, le ruthénium, l'or, le tantale, l'uranium, le manganèse furent reconnus comme pouvant prendre l'état passif, qui apparut ainsi comme un processus extrêmement général, se produisant d'une manière plus ou moins intense avec la plupart des métaux et même avec des composés non métalliques, tel que le sulfure de fer, ainsi que l'ont montré A. TRAVERS et J. AUBERT ¹⁴⁾. De très nombreuses théories ont essayé d'interpréter ces faits : aucune n'a pu être admise par tous, en dépit de l'argument puissant apporté à la théorie de la couche d'oxyde par U.R. EVANS ¹⁵⁾ en isolant cette pellicule. Mais peut-être est-ce une erreur de vouloir expliquer par une théorie unique des phénomènes aussi complexes et aussi divers : il n'est pas évident, à priori, que le mécanisme de la passivité de l'aluminium soit identique à celui de la passivité du nickel ou du chrome, ni qu'un même métal ne puisse pas présenter des passivités de natures et d'origines diverses.

CHAPITRE II

EXPOSÉ DES FAITS : I. — LE FER

Pour la clarté de cet exposé, nous décrirons tout d'abord les phénomènes observés avec le fer, métal étudié longuement dans la plupart des travaux, et nous verrons ensuite les différences et analogies entre les propriétés du fer et celles des autres métaux.

Passivité Chimique

A. — Passivation par les oxydants.

Le fait élémentaire de la passivité est classique : lorsque du fer est plongé dans l'*acide nitrique fort*, il n'est pas attaqué, alors qu'il l'est par l'acide dilué, et il garde après ce traitement la propriété de ne plus être attaqué par des acides de concentration inférieure (KEIR).

L'apparition de la passivité dans l'acide nitrique dépend à la fois de la concentration de l'acide et de la température. Il a été publié de très nombreux chiffres, mais ils ne sont pas toujours concordants; nous retiendrons les suivants :

Densité	T°	Résultat	Auteurs
1.319	ord.	périodes	VARENNE ¹⁶⁾
1.409	ord.	passivation	—
1.21	15°	activité	GAUTHIER, CHARPY ¹⁷⁾
1.38	60°	activité	—
1.40	ord.	passivation	H.L. HEATHCOTE ¹⁸⁾
1.25	ord.	peut-être passif	—
1.20	ord.	activité	—

Les mêmes limites de 1,40 et 1,20 ont été trouvées pour le fer électrolytique par H. L. HEATHCOTE ¹⁹⁾ et par U. R. EVANS ²⁰⁾.

Il ne semble pas que l'on ait pu tracer la courbe densité-température de passivation. Divers autres facteurs interviennent : il y a en particulier une différence suivant que l'on chauffe ensemble le métal et l'acide ou qu'on introduit le métal dans l'acide

préalablement chauffé, ou encore suivant que le métal est partiellement ou totalement immergé; le mouvement du métal contrarie l'établissement de la passivité; enfin il n'est pas toujours possible de déterminer une limite exacte, la passivation pouvant n'être pas instantanée et demander pour s'établir un temps d'autant plus long que la concentration est plus faible (A. RENARD ²¹), L. VARENNE ¹⁶). Dans l'état passif lui-même une faible dissolution est aussi démontrable (E. L. NOCHOLS et W. S. FRANKLIN ²²), GAUTHIER et CHARPY ¹⁷), MUTAFTSCHIEV ²³). Nous noterons enfin que l'acide nitrique très dilué peut aussi avoir une action passivante, s'il est additionné d'un liquide organique, tel que l'alcool, qui recule suffisamment son degré de dissociation (P. SEDERHOLM ²⁴), U. R. EVANS ²⁵). (Voir note page 73).

De nombreux autres réactifs sont susceptibles de rendre le fer passif. Les solutions neutres ou acides de *nitrate d'argent ou de cuivre* agissent comme l'acide nitrique : la passivité s'y manifeste par la non-précipitation de l'argent ou du cuivre. Ces phénomènes ont été étudiés de très près dès la découverte de la passivité, en particulier par KEIR puis par WETZLAR. Beaucoup plus tard, J. B. SENDERENS ²⁶) précisa l'influence des concentrations en sel et acide.

L'acide chromique et ses sels ont une action passivante très forte qui fut signalé par BOUTMY et CHATEAU ²⁷). D'après DUNSTAN et HILL ²⁸) des solutions d'acide chromique jusqu'à 0,025 % rendraient le fer passif. Ce métal traité par l'acide chromique à 1 % reste passif plusieurs heures dans l'acide nitrique de densité 1.20 et pendant 5 heures dans le sulfate de cuivre à 0,5 %; dans l'eau distillée, il n'apparaît pas encore de rouille après 1 h. 1/2. L'action passivante des chromates et bichromates alcalins, encore très forte, est cependant un peu moindre que celle de l'acide : elle se traduit pratiquement par le fait que ces sels sont de très bons anti-corrosifs du fer (HOAR et U. R. EVANS ²⁹) :

Les chlorates, chromate et iodate de potassium ont une action beaucoup plus faible; la limite serait de 1 % pour le bromate et l'iodate (W. R. DUNSTAN et HILL ²⁸), E. HEYN et O. BAUER ³⁰) et de 4 % pour le chlorate (DUNSTAN et HILL) : mais d'après E. HEYN, O. BAUER et M. MUZDAN ³¹), les solutions de chlorate ne passiveraient pas.

Les permanganates, ferro et ferricyanures alcalins, l'arséniate de sodium exercent une action très nette. Avec le permanganate, il paraît se former une pellicule protectrice apparaissant pour une concentration de 1 gramme par litre. Les ferro-cyanure et ferricyanure passent à des concentrations de 2 et 10 grammes par litre. En solution alcaline (0,01 n), G. GRUBE ³²) a reconnu l'apparition de bleu de Prusse, qui d'ailleurs se dissout dans les alcalis et laisse une pellicule irrégulière d'oxyde. Enfin dans l'arséniate de sodium, en solution de 1 %, le fer devient passif vis-à-vis d'une solution d'acide nitrique de densité 1,2 (W. R. DUNSTAN et J. R. HILL ²⁸). D'après ces derniers auteurs, *l'eau oxygénée* a aussi une action passivante : en solution de 1 % neutre, le fer ne rouille pas : il y a dégagement continu d'oxygène. Après un séjour de deux jours dans cette solution, le fer est passif vis-à-vis de l'acide nitrique de densité 1,2. Les conditions essentielles de cette passivation sont la pureté de l'eau oxygénée et l'absence d'acide.

Dans tous les résultats ci-dessus, la passivité a été reconnue par un ou plusieurs des caractères suivants : non-attaque par l'acide nitrique de densité voisine de 1,2; non précipitation du cuivre d'une solution de son sulfate, ou de l'argent d'une solution non passivante de son nitrate.

D'autres auteurs ont essayé de caractériser la passivité par des mesures de potentiel. Dès les premiers travaux, il a été reconnu, en effet, que la place du fer dans l'échelle des potentiels était changée par passivation. Il n'y a d'ailleurs pas de potentiel unique caractéristique de l'état passif, mais bien tout un domaine de potentiels, la valeur trouvée dépendant en première ligne du mode de passivation et, en outre, de toutes les conditions de milieu : nature de l'électrolyte, température, mouvement relatif du métal et du liquide, etc.

Ses mesures ont conduit KRISTIANOWSKI ³³⁾ à distinguer divers états du fer, sous le rapport de la faculté d'attaque chimique :

Super-actif : fer polarisé cathodiquement en solution alcaline; se comporte comme une électrode de platine saturée d'hydrogène; potentiel = de $-0,9$ à $-0,5$.

Actif : surface pure; potentiel = de $-0,5$ à $-0,4$.

Sous-actif : pellicule d'oxyde avec grands pores; processus : couples locaux (domaine de la rouille); potentiel = de $-0,4$ à $-0,2$.

Sous-passif : pellicule d'oxyde avec petits pores; potentiel = de $-0,2$ à $+0,2$.

Passif : pellicule ininterrompue : le fer se comporte comme une électrode de platine saturée d'oxygène; potentiel = de $+0,2$ à $+0,9$.

Nous retiendrons seulement de ces travaux, par ailleurs assez sommaires, qu'on observe toutes les valeurs intermédiaires entre $-0,9$ et $+0,9$, sans qu'on puisse parler de potentiel caractéristique de la passivité.

A. TRAVERS et J. AUBERT ³⁴⁾ ont précisé ces conclusions, en effectuant des mesures avec du fer électrolytique dans divers oxydants. Ils obtiennent les valeurs suivantes :

Dans le chromate et le bichromate	$e = -0,32$
Dans un iodate	$e = -0,12$
Dans un périodate	$e = +0,46$
Dans le permanganate	$e = +0,56$

(potentiels par rapport à l'électrode au calomel à ClK sat).

Ils ont pu mettre en évidence également la suractivation cathodique conduisant à des valeurs de l'ordre de $-1,10$.

Ainsi le potentiel dépend de l'oxydant et caractérise celui-ci plus que le métal lui-même, le classement des divers oxydants étant le même que celui trouvé avec une électrode de platine : ce serait donc en fait un potentiel d'oxydo-réduction.

De l'étude de la passivation par les oxydants, nous retiendrons les faits essentiels suivants :

1° Les réactifs oxydants agissent sur le fer en modifiant sa surface de telle sorte qu'il devient inattaquable par l'acide nitrique dilué (densité = 1,2) et qu'il ne précipite plus le cuivre ou l'argent des solutions de leurs sels.

2° A cette modification de surface correspond une variation de potentiel électrolytique du métal qui devient noble. Il n'y a pas de valeur caractéristique de l'état passif, mais plutôt une série de potentiels intermédiaires entre deux états extrêmes, chaque valeur dépendant de la nature de l'électrolyte et de l'ensemble des conditions d'expériences. (Comparer page 64 et suiv.)

B. — Passivation par les solutions alcalines.

L'action passivante des solutions alcalines, ou plus généralement des ions OH^- , a été signalée depuis déjà longtemps (G. WETZLAR ³⁵⁾), mais il ne semble pas que la passivité ainsi engendrée soit de même nature que celle provoquée par les oxydants.

W. R. DUNSTAN et J. R. HILL ²⁸⁾ ont étudié l'action, sur le fer, de solutions diluées de potasse, ammoniacale, baryte, carbonate de sodium, borax : toutes ces solutions rendent, après un séjour plus ou moins long, le fer passif par rapport à l'acide nitrique de densité 1,2. Il n'y a pas, dans le cas des solutions alcalines, de concentration limite, comme pour la passivation par l'acide nitrique, mais seulement une variation continue de l'inattaquabilité. M. MUGDAN ³⁶⁾ a mesuré le potentiel du fer dans des solutions de soude de diverses concentrations : il a pu mettre en évidence cette variation continue. (voir ci-après 2^o partie, chapitre 3, nos observations sur cette question).

Des mesures de potentiel en milieu alcalin ont été faites plus récemment par A. TRAVERS et J. AUBERT ^{34) 37) 38)} : en solution aérée, ils ont trouvé des valeurs nettement plus nobles que le potentiel du fer actif, en même temps qu'ils observaient une protection certaine du métal; mais cet ennoblissement était lié à la présence d'oxygène dans l'électrolyte. Le potentiel dans la soude privée d'air par un long barbotage d'azote pur a été trouvé égal à $-0,96$ (par rapport à l'électrode au calomel à Cl/K saturé), alors que dans l'air le potentiel était de $-0,24$. De plus, les anions tels que CO_3^{--} , CO_3H^- , PO_4^{---} , PO_4H^- , qui exercent une influence passivante très importante en présence d'oxygène, n'interviennent plus si la solution est convenablement désaérée. Ainsi, dans une solution à 1 % de carbonate de soude ($\text{pH} = 11$), on trouve des potentiels de $-0,05$ ou de $-0,88$ suivant qu'elle est aérée ou au contraire privée d'oxygène.

La passivité en milieu alcalin est ainsi due à l'oxygène dissous et non aux ions OH^- , et en l'absence d'oxygène, l'anion n'exerce aucune action passivante dans ce même milieu. Le potentiel — tout au moins dans le cas du fer électrolytique — n'est plus fonction que du pH .

C. — Passivation par l'air.

Le fer prend à l'air un potentiel plus noble, dit : « potentiel à l'air » (MUTHMANN et FRAUENBERGER ³⁹⁾), qui serait dû à une mince couche d'oxyde, amorphe et non-conductrice du courant (KRISTIANOWSKI ²³⁾), oxyde qui se produirait d'ailleurs sur tous les métaux non-nobles (G. TAMMANN et KOSTER ⁴⁰⁾). D'un autre côté, H. LE CHATELIER et B. BOGITCH ⁴¹⁾ ont montré que les solutions solides du fer et d'oxygène provoquent un ennoblissement du fer : on peut rapprocher les deux phénomènes.

Cette passivation par l'air a été mise en évidence d'une manière particulièrement frappante par les expériences de FREUNDLICH, PATZCHEKE et ZOCHER ⁴²⁾. Ils préparent du fer par dissociation du fer carbonyle et montrent que ce métal, qui n'a jamais été au contact de l'air, se dissout dans l'acide nitrique de densité 1,42. Après contact avec l'air, au contraire, il est devenu passif vis-à-vis de cet acide et son pouvoir réflecteur a diminué d'environ 2,5 % (voir p. 26).

A cette passivation se rattachent les phénomènes de corrosion par aération différentielle d'EVANS, qui correspondent à un ennoblissement des parties aérées. HERZOG et CHAUDRON ⁴³⁾ ont pu ainsi construire une pile avec deux électrodes de fer, dont

l'une était protégée alors que l'autre subissait l'action de l'oxygène soit par barbotage d'air, soit par pression élevée de ce gaz. Ils ont ainsi obtenu des forces électro-motrices de 0,4 à 0,5 volt.

La stabilité de cette passivation par l'air est discutée : d'après J. AUBERT ⁴⁴⁾, elle ne résiste pas à l'action activante d'une solution neutre d'un sulfate ou d'un chlorure. Ceci ne paraît exact pour une solution de sulfate de sodium qu'en l'absence complète d'oxygène (W. J. MULLER et MACHU ⁴⁵⁾); l'activation est plus facile dans les solutions d'acide sulfurique (W. J. MULLER et LOWY ⁴⁶⁾), mais n'est complète en réalité, qu'après des traitements anodiques et cathodiques alternés des traitements cathodiques seuls étant insuffisants (W. J. MULLER et W. MACHU ⁴⁷⁾). Ces divergences proviennent en fait du sens donné au mot activation et du test utilisé pour la reconnaître. C'est ainsi que cette stabilité de la passivation par l'air apparaît grande, d'après le fait que le métal étant plongé dans une solution diluée de sulfate de cuivre, la précipitation du cuivre ne se fait que très lentement et n'est même pas accélérée par contact avec un fil de zinc (EVANS ¹⁵⁾ ⁴⁸⁾.

Le chauffage à l'air provoque la formation sur le fer d'une couche d'oxyde assez épaisse pour produire les couleurs des lames minces et qui peut donner au métal la même résistance que celle du fer passif : mais ces deux phénomènes ne sont en aucun cas identiques. La protection est très variable suivant l'état physique de la couche et le fer reste parfois actif malgré cet oxyde visible : en particulier, A. TRAVERS et J. AUBERT ³⁴⁾ ont montré que le potentiel du fer oxydé par chauffage dans l'air ou la vapeur d'eau est à peine moins négatif que celui du fer actif. La protection plus ou moins complète produite par recuit à l'air ne se rattache donc pas aux phénomènes de passivité : elle doit s'en distinguer par la nature ou la porosité de la couche.

La passivation chimique nous apparaît ainsi comme un processus d'oxydation ne se produisant qu'autant que de l'oxygène libre, ou un corps pouvant en fournir, est présent. L'action des ions OH- qui a paru longtemps être une exception à cette règle et qui rendait difficile l'interprétation des phénomènes, n'a lieu qu'autant que de l'oxygène est dissous dans la solution ; elle se réduit à ceci que l'action de l'oxygène dissous ou gazeux se produit en milieu neutre ou alcalin seulement, ou tout au moins se produit alors beaucoup plus intensément.

Passivité Electrochimique

A. — Lorsque le fer, plongé dans une solution oxydante assez diluée pour n'être pas passivante, est mis en contact avec un métal noble (platine ou or), il devient passif. Ce phénomène est provoqué par la polarisation anodique du fer dans le couple en court-circuit qu'il forme avec le second métal (T. ANDREWS ¹⁰⁾ ⁴⁹⁾). Inversement, le contact du fer passif avec un métal non-noble détruit la passivité : le fer est cette fois polarisé cathodiquement. Ces actions qui sont d'ordre électrochimique demandent un rapport convenable entre les surfaces des deux métaux, de telle sorte que la densité de courant anodique (ou cathodique, dans le cas de l'activation) soit assez grande.

+) Comme on le verra plus loin, nos travaux ont confirmé dans le cas du nickel la très grande stabilité de cette passivation.

Ce mode de passivation fut parmi les premiers découverts : il constitue en quelque sorte une schématisation qualitative de la passivation anodique proprement dite.

B. — Lorsqu'on prend une électrode de fer comme anode d'un voltamètre à acide sulfurique, à travers lequel on fait passer un faible courant, le fer se dissout suivant le processus anodique normal :



Mais si l'on fait croître l'intensité, on constate que pour une densité de courant anodique déterminée, le fer cesse de se dissoudre⁴⁾ et il apparaît des bulles d'oxygène qui se dégageraient suivant le processus :



Le fer est devenu passif.

Si, au cours de cette expérience, on mesure le potentiel de l'anode par rapport à l'électrolyte, on constate que cette passivation apparaît pour un potentiel déterminé, dit « potentiel de passivation », qui fait alors un saut brusque vers les valeurs positives.

Ce phénomène a été observé dans de très nombreux électrolytes : acides nitrique, sulfurique, phosphorique, dans les sels de ces acides (y compris les sels de fer) et dans les hydroxydes alcalins. Il serait possible également dans l'acide chlorhydrique (H. G. BYERS et S. C. LANGDON⁵⁰⁾) en solution 0,01 normale par introduction simultanée d'oxygène sous pression.

Inversement, le fer étant passivé anodiquement, si l'on diminue lentement la tension appliquée, une saute brusque de potentiel se produit à un certain moment, vers les valeurs négatives et le fer redevient actif : c'est le « potentiel d'activation » qui ne coïncide pas, d'ailleurs, avec le « potentiel de passivation » le phénomène possédant une certaine inertie (LIEBREICH et W. WIDERHOLT⁵¹⁾).

La densité de courant pour laquelle se produit la passivité, qui est dite « densité de courant critique », dépend de la nature de l'électrolyte, de son pH, de la température, des traitements antérieurs subis par le métal, du mouvement ou de l'immobilité de l'anode. Les mêmes facteurs agissent sur le potentiel de passivation. L'établissement de la passivité n'est d'ailleurs pas instantané : elle n'apparaît qu'au bout d'un temps plus ou moins long qui dépend, en particulier, de la densité de courant initiale.

C. — Nos connaissances sur ces phénomènes ont été renouvelées, en ces dernières années, par les travaux de W. J. MULLER et de ses collaborateurs.

Les recherches de ce savant commencèrent vers 1904^{52) 53)} et aboutirent en 1909^{54) 55) 56)} à l'observation de la passivation du thallium. Nous en parlerons à propos de ce métal. Mais c'est seulement en 1924 qu'il put, par l'examen cinématographique de la surface du fer, dans une solution normale de sulfate de sodium, préciser la marche du processus de passivation. Il montra⁵⁷⁾ que l'électrode de fer restait d'abord active avec

+) En fait, dans l'état passif, la dissolution continue encore, mais avec un rendement de courant extrêmement faible, qui serait de l'ordre de 4 % (W. J. MULLER⁴⁹⁾).

coloration noire, et qu'après l'établissement de la passivité, reconnaissable par le dégagement d'oxygène, des stries d'un sel se dissolvant tombaient de l'électrode dans l'électrolyte. En éliminant les mouvements de convection de ce liquide, il mit en évidence, tant par l'étude de la surface au microscope en lumière polarisée que par des mesures de potentiel, faites à l'aide d'un oscillographe indiquant les variations instantanées de cette grandeur, la nature du processus primaire de passivation. Il s'agit d'un recouvrement par une couche d'un sel du métal, correspondant à l'anion de l'électrolyte, sel qui se dépose dès qu'il arrive à saturation dans la couche liquide contiguë au métal. Le courant continue à passer à travers les pores de ce recouvrement, mais il atteint alors, en raison de la faible surface de ces pores, une densité telle qu'il provoque la passivation proprement dite, passivation qui proviendrait d'une modification de l'arrangement électronique du métal et qui se traduit soit par un dégagement d'oxygène, soit par une dissolution à un degré de valence supérieur.

De ces résultats, il s'ensuit tout d'abord qu'il n'existe pas, comme on avait cherché à le montrer, de « densité de courant passivante » : celle-ci n'est que le produit accidentel des circonstances extérieures. Par contre, il existe une liaison entre la densité de courant initiale et le temps de passivation, celui-ci correspondant au moment où la saturation de l'électrolyte en produit de réaction est atteinte et où le sel forme une couche portant la résistance à une très grande valeur, provoquant ainsi la chute de l'intensité et l'élévation du potentiel.

Par des considérations théoriques simples, une relation a été établie (W. J. MULLER et KONOPICKY ^{58) 59) 60)} entre le temps de passivation t et les intensités initiales i_0 et actuelle i :

$$t = C - A \left(\frac{1}{i_0 - i} - \frac{2,3}{i_0} \log \frac{i_0 - i}{i} \right) . . . \quad (1)$$

C et A étant des constantes contenant la densité du sel déposé, l'épaisseur de la couche, le nombre de transport des ions métalliques, la surface recouverte, la conductibilité spécifique de l'électrolyte et la résistance dans les pores de la couche.

La validité de cette relation a été vérifiée par un grand nombre d'essais, en particulier pour le fer dans l'acide sulfurique normal, puis plus tard, pour d'autres métaux, et on a pu, dans chaque cas, déterminer les constantes C et A et par suite les grandeurs inconnues qu'elles contiennent. C'est ainsi que la conductibilité dans les pores a été trouvée précisément égale à celle d'une solution saturée de sulfate ferreux. L'examen microscopique de la couche en lumière polarisée a d'ailleurs confirmé ceci et montré que la couche présentait la double réfringence, comme des cristaux de $\text{SO}_4 \text{ Fe} \cdot 7 \text{ H}_2 \text{ O}$ (W. J. MULLER et O. LOWY ⁶¹⁾). Sa durée de vie est souvent très courte et elle fait place à une nouvelle couche qui n'a plus la double réfringence (W. J. MULLER ⁶²⁾).

A partir des mêmes considérations théoriques, ces auteurs ont pu établir que le logarithme du temps de passivation et celui de la densité de courant initiale étaient liés par une relation linéaire. L'expérience a également confirmé l'exactitude de cette relation :

$$t_p = B \left(\frac{i_0}{i_0} \right)^{-n}$$

dans laquelle B est une constante désignée par W. J. MULLER et LOWY ^{63) 64)} comme

« temps de passivation spécifique » et qui peut être considérée comme exprimant la force passivante de l'électrolyte; elle est d'ailleurs fortement influencée par la convection qui, en éloignant les produits de réaction, retarde le moment où l'électrolyte est saturé^{†)}, et dépend en outre de la solubilité du sel précipité et de l'état initial du métal. Ceci a pu être vérifié nettement dans le cas du fer dans le sulfate de sodium (W. J. MULLER et W. MACHU ⁶⁶⁾).

La constante A de la formule (1) est elle-même proportionnelle au carré de l'épaisseur de la couche. L'étude expérimentale de cette constante et particulièrement le tracé de la courbe : $t = C - A \cdot F$ (expression où F représente le terme entre parenthèses de (1) a permis de constater que l'épaisseur de la couche reste longtemps constante (W. J. MULLER ⁶⁷⁾), c'est-à-dire que le recouvrement progresse d'abord en surface et ne croît en épaisseur que lorsque la surface métallique libre, grosseur totale des pores, est de l'ordre de 10^{-3} à 10^{-4} centimètre-carré par centimètre-carré de surface totale.

Dans l'ensemble, l'accord est extrêmement bon entre les faits et ces formules déduites de considérations théoriques, ce que W. J. MULLER considère comme une vérification parfaite de ses conceptions. Nous les reverrons d'ailleurs lorsque nous parlerons des théories de la passivité. Nous ajouterons seulement que la dissolution du fer à haute valence — deuxième phase du processus de passivation suivant W. J. MULLER — a été observée par cet auteur ⁵⁷⁾ en solution concentrée de chlorure de sodium ou d'acide chlorhydrique, et antérieurement par GRUBE ⁶⁸⁾ dans des solutions concentrées de soude (formation d'acide ferrique). Dès 1841, POGGENDORF ¹⁸⁷⁾ avait d'ailleurs montré la formation de ferrate, lorsque certaines fontes servent d'anodes dans une solution de potasse diluée.

Ainsi, alors que nous avons reconnu la passivité chimique comme étroitement liée à un processus d'oxydation, la passivité électrochimique serait un phénomène beaucoup plus complexe, où l'oxygène n'interviendrait pas ou peu, donc de nature essentiellement différente : la liaison qui, de tous temps, a été faite entre les deux serait donc parfaitement illusoire. Sans vouloir entreprendre ici la discussion de ces idées, nous remarquerons pourtant qu'elles tiennent sans doute insuffisamment compte des analogies indubitables existant entre les propriétés du fer passivé par l'une ou l'autre méthode.

Propriétés du fer passif

Nous avons décrit ci-dessus une partie des propriétés essentielles de fer passif : résistance à l'acide nitrique dilué, non-précipitation du cuivre ou de l'argent de leurs solutions, modification de sa position dans l'échelle des potentiels, non-dissolution ou dissolution à haute valence dans les processus anodiques. Nous ajouterons ici quelques propriétés générales.

A. — Phénomènes périodiques.

Dans les deux modes de passivation, certaines circonstances font apparaître des pulsations rapides entre les états actif et passif. Avec le fer, la première observation de ces

†) C'est par ce phénomène que doit s'expliquer l'action retardatrice d'un champ magnétique sur l'établissement de la passivité, ce champ produisant des mouvements dans l'électrolyte (W. J. MULLER ⁶⁶⁾).

phénomènes périodiques fut faite dans une solution nitrique de nitrate d'argent par G. T. FECHNER ⁶⁹⁾. Les mêmes phénomènes se produisent dans l'acide nitrique à la concentration limite ou par contact avec l'argent ou le cuivre ou plus généralement de tout métal dont le potentiel est plus noble que celui du fer actif, mais moins que celui du fer passif. On les observe lors de la passivation par polarisation anodique lorsque la densité de courant est voisine de la densité de courant critique : il s'agit en somme d'un état limite dans lequel le métal a une égale tendance à être actif ou passif (E. S. HEDGES ⁷⁰⁾).

B. — Phénomènes photoélectriques.

Le fer actif exposé à la lumière ultra-violette émet des électrons : dans l'état passif, il perd cette sensibilité photoélectrique.

Ce phénomène est attribué par I. LANGMUR ⁷¹⁾ à la présence d'une couche adhérente de gaz, par H. ALLEN ⁷²⁾ à la formation d'un film d'oxyde, par E. LIEBREICH ⁷³⁾ à la destruction de l'hydrogène occlus (voir chapitre 4). Cette sensibilité photoélectrique ne serait d'ailleurs pas un indice sûr pour distinguer les métaux actifs et passifs (E. BECKER et H. HILBERG ⁷⁴⁾).

C. — Destruction de l'état passif.

D'une façon générale, de même que l'oxygène et les corps qui peuvent en libérer passivent, les réducteurs, ainsi que l'hydrogène, détruisent la passivité. C'est ainsi qu'elle disparaît par chauffage dans une atmosphère d'hydrogène entre 240 et 250° (W. R. DUNSTAN et J. R. HILL ⁷⁵⁾). De même, la polarisation cathodique, provoquant un dégagement d'hydrogène à la surface du métal, est toujours activante (W. HITTORF ¹³⁾) et peut même provoquer, comme nous l'avons dit, une suractivation. Pourtant nous avons vu que pour W. J. MULLER l'activation ne peut pas se produire aussi facilement : sans doute faut-il attribuer ces divergences à l'ambiguïté du terme « activation » qui comporte les degrés et conduit à des résultats variant avec le test choisi. Il est vraisemblable d'ailleurs que l'activation peut être plus ou moins facile suivant la façon dont a été provoquée la passivité.

À la disparition de la passivité par traitement cathodique se rattache le phénomène bien connu de l'activation par contact avec un métal moins noble que le fer passif, le cuivre par exemple. Il s'agit là d'un processus électrochimique et dans cet ordre d'idée il faut retenir l'expérience suivante réalisée par WETZLAR ⁷⁶⁾ : « Un morceau de fil de fer étant recouvert de cire dans sa partie centrale et le fil étant plongé dans l'acide nitrique fort, la passivité apparaissait simultanément aux deux extrémités. Inversement, quand une extrémité était touchée par du cuivre, l'action naissait simultanément à l'autre extrémité. Mais si le fil était sorti de l'acide et, dans l'air, touché dans les mêmes conditions, l'action naissait seulement à l'extrémité touchée et progressait le long du fil, mais était arrêtée par la cire, l'autre extrémité restant passive. »

Ainsi l'activation de la partie non-touchée ne peut se produire qu'autant que le circuit fer-cuivre est fermé par l'électrolyte : la mince couche liquide restant à la surface ferme le circuit dans la partie touchée, mais l'anneau central de cire empêche le passage du courant et l'autre partie du fil reste passive. Ainsi est mis en évidence le caractère électrochimique du processus d'activation.

Il est intéressant de rapprocher de cette expérience celle d'Evans déjà citée page 9, et qui montre que le fer rendu passif par l'air, n'est pas activé, dans une solution de sulfate de cuivre, même après contact avec un fil de zinc. Ceci illustre les importantes différences qu'il peut y avoir dans la stabilité et la persistance du processus de passivation suivant son origine et permet de supposer qu'il peut s'agir en fait de phénomènes différents.

A côté de la destruction de la passivité par l'hydrogène, nous mentionnerons seulement l'effet des ions Cl^- , qui empêchent la production du phénomène ou qui le font rapidement disparaître : c'est ainsi que du fer passif, plongé dans une solution de chlorure de cuivre, se recouvre aussitôt de cuivre. Cette action se retrouve, un peu moins intense avec le brome et l'iode. Dans la passivation électrochimique, le chlore ne fait qu'augmenter la densité de courant nécessaire pour passiver et on a observé à différentes reprises, la dissolution à haute valence du métal, même en présence d'ions Cl^- .

Nous signalerons encore que des actions mécaniques : choc, vibration, grattage, agitation du métal ou de l'électrolyte peuvent détruire la passivité ou retarder et même empêcher son apparition. L'élévation de température agit de la même manière : elle rend toujours plus difficile la production de la passivité et elle peut la détruire.

Il semble enfin que l'action du vide tende à faire disparaître la passivité : il a été signalé très récemment par W. H. CORRE et H. V. TARTAR ¹⁸⁶⁾ qu'un fil de fer immergé partiellement dans l'acide nitrique concentré ou dans une solution d'acide chromique devenait actif sous pression réduite (20 mm); quand on cesse le vide, la passivité s'établit aussitôt. Les données recueillies sur ce point sont pourtant contradictoires, et nos propres expériences nous ont conduit à la conclusion inverse.

CHAPITRE III

EXPOSÉ DES FAITS : II. - LES AUTRES MÉTAUX

L'étude que nous venons de faire de la passivité du fer nous dispensera de décrire en détail les phénomènes se produisant avec les autres métaux passifiables : les propriétés sont en effet analogues, et nous n'aurons à insister que sur quelques différences.

La passivité du nickel

Comme le fer, le nickel peut être passivé par voie chimique ou électrochimique.

Le premier NICKLES ¹¹⁾ a montré que le nickel prenait l'état passif quand on le plongeait dans l'acide nitrique fumant après l'avoir bleui à la flamme : il se comporte alors comme le fer passif. Mais en fait, le métal étant préalablement oxydé à chaud, les phénomènes sont différents de ceux observés avec le fer : il ne semble pas en particulier que le nickel puisse prendre une passivation *persistante* par traitement à l'acide nitrique fort.

Par la suite, les études relatives à la passivité chimique sont peu nombreuses; on a montré cependant que l'action des substances oxydantes conduisait à l'état passif : il en est ainsi, en particulier, de l'acide sulfurique contenant de l'eau oxygénée ou de l'acide chromique.

REICHINSTEIN ⁷⁷⁾ a montré qu'une lame de nickel passivée dans l'eau oxygénée à 3 % redevient active dans le mélange $H^2O + 0,04n SO^4H^2$: la vitesse de dissolution atteint une certaine valeur après quoi la lame de nickel se passive de nouveau, bien que la composition du liquide soit restée pratiquement constante. Dans l'acide chromique, le nickel se passive pour des concentrations plus faibles que dans l'eau oxygénée. Mais il y a souvent des variations d'un échantillon à l'autre. Dans tous ces mélanges, on arrive à une vitesse de dissolution stationnaire soit qu'on parte d'un métal activé par l'action de l'acide chlorhydrique chaud jusqu'à dégagement d'hydrogène, soit au contraire qu'on opère avec un métal passivé par l'eau oxygénée neutre.

La passivation par l'acide nitrique a été étudié par HEDGES ⁷⁸⁾ : il a observé bien des irrégularités. C'est ainsi que sur six échantillons traités par l'acide nitrique de densité 1,43 à la température ordinaire, 4 furent passifs et 2 attaqués. L'un de ces derniers est devenu passif quand il fut mis dans l'acide nitrique à -11°. Par réchauffement, les premières bulles apparurent à 30° et la dissolution violente, à 75°.

En réalité, il ne s'agit pas semble-t-il du même type de passivité que dans le cas du fer. Si l'acide nitrique fort n'a que peu d'action sur le nickel, le métal ainsi traité ne

conserve pas cette inactivité lorsqu'on le plonge ensuite dans l'acide dilué. C'est ce qui résulte nettement d'une série d'essais dans lesquels nous avons attaqué ce métal (en fil) par des solutions d'acide nitrique de concentrations croissantes. La courbe représentant la variation du poids de métal dissous dans l'unité de temps en fonction de la concentration s'élève rapidement et atteint un maximum pour un acide de densité $d = 1,31$ ($t = 10^\circ$ et 25°). Il se produit alors une véritable discontinuité de la courbe et l'on observe que dans un tel acide certains échantillons sont attaqués vivement alors que d'autres restent passifs. Pour les concentrations supérieures, l'attaque d'abord extrêmement faible, croît pour redevenir assez sensible avec des densités de l'ordre de 1,45.

Un séjour prolongé (24 heures) dans l'acide de densité 1,31, où il reste à peu près inattaqué, ne modifie en rien le comportement du nickel lorsqu'il est plongé ensuite dans un acide plus dilué.

Les phénomènes sont donc nettement différents de ceux observés avec le fer.

La passivité du nickel se manifeste également, comme celle du fer, par la non-précipitation du cuivre ou de l'argent de leurs solutions. L'étude de ce phénomène a été reprise très récemment par H. N. HUNTZICKER et L. KAHLENBERG ⁷⁹⁾, qui ont montré que des échantillons de nickel, lavés et sablés, ne précipitent pas les solutions de sels de cuivre, d'argent ou de mercure. Ils ont pu observer cependant la réduction du chlorure cuivrique et du chlorure mercurique, respectivement en chlorure cuivreux ou mercurieux. Ils ont montré également que cette passivité du nickel dans les solutions cuivriques n'était nullement due, comme le croyait MOISSAN, à une couche de cuivre : ils ont fait de nombreuses mesures de potentiel qui restent pourtant sujettes à caution, car il n'y est pas tenu compte de l'action de l'air.

Les mêmes auteurs ont étudié l'activation du nickel par l'hydrogène : ils soumettent des plaques de nickel à un fort dégagement cathodique d'hydrogène dans des bains d'acide phosphorique. Le nickel ainsi traité est extrêmement actif : non seulement il précipite l'argent, le cuivre et le mercure de leurs solutions, mais encore il réduit le permanganate, le chlorure ferrique, les nitrates et chlorates. Après un traitement suffisamment long (10 heures), il peut même précipiter le nickel des solutions de son sulfate. Des mesures de potentiel ont abouti à des valeurs très négatives, instables d'ailleurs, pouvant atteindre — 0,78 volt (par rapport à l'électrode au calomel à ClK normal). Mais là aussi les résultats doivent être faussés par l'action de l'air⁺). Il y a là, en tous cas, un phénomène de suractivation très net, que nous rapprocherons de celui signalé plus haut pour le fer.

La passivité électrochimique a fait de son côté l'objet de nombreuses études. Les premiers LEBLANC et LEVI ⁸⁰⁾ ont étudié la polarisation anodique du nickel, en déterminant la perte de poids de l'électrode par passage du courant : ils constatèrent une perte de poids normale dans les sels halogénés, mais faible dans les sulfates et nitrates. On a cherché à déterminer une densité de courant critique (SACKUR et ALVAREZ ⁸¹⁾ et un potentiel de passivation, par le tracé des courbes intensité-potentiel (FREDENHAGEN ⁸²⁾). L'influence des divers anions fut examinée (SCHOCH et RANDOLPH ⁸³⁾) et conduisit à les

+) Il est remarquable qu'en traitant par le vide du nickel ainsi suractivé, on peut extraire un hydrogène extrêmement actif, agissant à basse température sur le soufre, le phosphore, l'arsenic, l'antimoine, le bismuth et même l'azote, c'est-à-dire présentant les mêmes propriétés que les divers hydrogènes dits actifs (hydrogène mono ou tri-atomique ou parahydrogène).

classer dans l'ordre : halogènes, sulfates, acétates, perchlorates, nitrates, suivant leur faculté croissante de passivation. La passivité se produirait d'ailleurs même dans les acides halogénés (W. J. MULLER ⁵⁷, EISENKOLB ⁸⁴).

Les phénomènes sont en gros analogues à ceux observés avec le fer mais ils sont beaucoup plus difficilement reproductibles et les valeurs des densités de courant critiques ou du potentiel de passivation sont rarement concordantes : la nature du métal (fondu, laminé ou électrolytique) et les traitements antérieurs interviennent autant que la composition de l'électrolyte ou les conditions générales de l'expérience.

Comme pour le fer, la passivation anodique comporterait une première phase, passivation de recouvrement, au cours de laquelle le nickel se recouvrirait d'une couche de sel insoluble. A travers les pores de cette couche, le courant continuerait à passer, mais atteindrait bientôt une densité telle qu'il provoquerait alors la passivité chimique (W. J. MULLER ⁸⁵ W. J. MULLER, CAMERON et W. MACHU ⁸⁶, W. J. MULLER et O. LOWY ⁸⁷). Le nickel se dissoudrait alors avec une haute valence et s'hydrolyserait en peroxyde de nickel (K. GEORGI ⁸⁸). En solution d'acide chlorhydrique ou de chlorure, seule la première phase apparaîtrait (K. GEORGI ⁸⁹ ⁹⁰).

A la différence du fer cependant, le nickel rendu passif anodiquement en solution sulfurique, continue à se dissoudre avec sa valence ordinaire, avec un rendement de courant non négligeable (LE BLANC et LEVI ⁸⁰), qui pourrait atteindre 25 % (K. GEORGI ⁸⁹).

Le *Cobalt* se comporte comme le fer et le nickel, mais il présente ces phénomènes à un degré bien moindre : c'est ainsi que dans l'acide nitrique fumant, la température limite entre les états actifs et passif est de 10°, alors que pour le nickel elle est de l'ordre de 80° (HOLLIS ⁹¹); de même, à 15°, la densité de courant critique en solution de sulfate, toutes autres conditions égales, a été trouvée par NEWBERRY ⁹² égale à 400 milliampères par cm² pour le cobalt et seulement 4 milliampères pour le nickel. Comme pour ce dernier métal, la passivation du cobalt dépend de la grosseur de l'anion et de la concentration en ions H⁺ de la solution (K. GEORGI ⁹³).

La passivité du chrome

Comme nous l'avons signalé plus haut, ce sont les travaux d'HITTORF sur le chrome qui furent le point de départ des premières critiques sérieuses contre la théorie primitive de la couche d'oxyde et l'origine de nombreuses hypothèses cherchant à la remplacer. Ces travaux présentent donc un intérêt historique indiscutable, mais ils ont aussi une grande importance théorique et pratique : ils montrèrent en effet des différences sensibles entre le comportement du chrome et celui du fer.

Comme les métaux que nous venons d'étudier, le chrome est rendu passif chimiquement par les solutions oxydantes : acides nitrique et chromique, chlore et brome ou simple séjour à l'air. La passivité ainsi acquise est particulièrement stable; elle correspond à un potentiel noble très différent de celui du métal actif : alors que ce dernier est voisin de celui du zinc, le chrome passif est plus noble que l'argent et le cuivre. En outre il constitue la forme stable à l'air. MUTHMANN et FRAUENBERGER ³⁹ ont observé dans une solution de chlorure de potassium des potentiels variant de — 0,63 à + 1,19 volt (par rapport à l'électrode au calomel à ClK normal).

Par voie chimique, le chrome peut être activé par les acides forts non oxydants et surtout par l'acide chlorhydrique. L'activation peut être encore obtenue par chauffage dans l'azote ou l'hydrogène secs, ou même à froid quand on le polit dans un gaz indifférent (A. M. HAZEBRINK ⁹⁴⁾).

La polarisation anodique du chrome conduit à des phénomènes un peu différents de ceux observés avec le fer. Alors que par augmentation de la densité de courant, la dissolution du fer à haute valence n'est observée que très exceptionnellement et dans des conditions bien délimitées, elle constitue la règle générale pour le chrome, qui se dissout alors comme hexavalent à l'état de chromate, dès que la densité de courant dépasse une valeur même assez peu élevée.

Cette passivation anodique du chrome se produit aussi bien en présence d'ions halogènes et c'est en solution de chlorure de zinc qu'HITTORF a observé, pour la première fois, la dissolution à l'état hexavalent à la température ordinaire. Ce métal devient aussi passif par traitement anodique dans une solution d'iodure de potassium. C'est cette constatation qui conduisit HITTORF à mettre en doute le rôle de l'oxygène et à rejeter la théorie de la couche d'oxyde.

E. MULLER ⁹⁵⁾, à la suite de travaux en collaboration avec O. ESSIN ⁹⁶⁾ et K. SCHWABB ⁹⁷⁾, a montré que le potentiel de passivation du chrome, déterminé par augmentation graduelle de la tension à partir du chrome actif, dans des solutions acides de concentrations équivalentes, varie d'un acide à l'autre, ce potentiel étant de plus en plus noble dans l'ordre : perchlorique, sulfurique, bromhydrique, fluorhydrique, chlorhydrique, c'est-à-dire d'autant plus noble que le rayon de l'anion est plus petit. Il en est de même du potentiel d'activation — qui est le potentiel pour lequel le métal passe de l'état passif à l'état actif par polarisation cathodique — qui varie dans le même sens, c'est-à-dire que l'activité est d'autant plus facile à atteindre que l'anion est plus petit. De ces recherches, et d'autres faites avec le fer, il déduit une théorie nouvelle dite « passivité de pénétration » (Einbezug-passivität) que nous étudierons plus loin, notant seulement pour l'instant que là aussi le pouvoir oxydant des acides paraît tout à fait négligé.

Ainsi le chrome présente, par rapport au fer, trois différences essentielles :

1^o La passivité est beaucoup plus stable;

2^o Dans l'état passif, le chrome se dissout, pour des densités de courant suffisamment élevées, avec une valence supérieure;

3^o Plus que le fer, le chrome paraît pouvoir se passiver dans telles circonstances où l'oxygène ne paraît pas, à première vue, pouvoir être tenu pour directement responsable de cette transformation.

Nous signalerons enfin que le chrome présente, mais à un degré beaucoup moindre, l'effet de valve que nous étudierons à propos de l'aluminium.

La passivité de l'aluminium

Les caractères de la passivité chimique de l'aluminium sont assez nettement différents de ceux des métaux précédents : ils sont dominés par le fait que l'aluminium se recouvre à l'air, à froid, d'une couche imperméable et isolante d'alumine, qui exerce une action protectrice très nette sur le métal : on peut ainsi dire que nous ne connaissons pas les propriétés d'une surface d'aluminium purement métallique.

Nous ne noterons donc que quelques faits essentiels :

— L'acide nitrique fort n'attaque pas l'aluminium, sans toutefois que cette résistance persiste dans l'acide dilué.

— Les nitrates et les chromates augmentent notablement la résistance à la corrosion (L. H. CALENDAR ⁹⁸⁾). Cette propriété est analogue à celles constatées avec les métaux précédents.

Nous signalerons enfin l'action activante bien connue du mercure ou de ses sels (voir entre autre LE BON ⁹⁹⁾) au contact duquel l'aluminium devient attaquable par la simple action de l'air humide.

Mais si la passivation chimique proprement dite de l'aluminium nous paraît douteuse, les phénomènes de polarisation anodique sont nets et de la plus grande importance. Les premières observations à ce sujet remontent à BUFF ¹²⁾, qui montra que l'aluminium est passif dans une grande variété de conditions. Mais ce sont les travaux de GUNTHER SCHULZE ¹⁰⁰⁾ qui ont précisé nos connaissances de ces phénomènes.

Lorsqu'on utilise une lame d'aluminium comme anode dans une solution de sulfate de sodium ou d'acide sulfurique, le courant diminue bientôt pour devenir rapidement à peu près nul, en même temps que le métal se recouvre d'une couche d'oxyde pouvant présenter les couleurs des lames minces; ce film serait, d'après GUNTHER SCHULZE, constitué par une couche très mince et non poreuse d'oxyde, recouverte par une couche extérieure poreuse, avec des gaz occlus dans ses pores. Cette couche, non conductrice, supporte des tensions assez élevées sans se détruire et, dans le cas de l'acide sulfurique, arrête le courant jusqu'à 25 volts. Formée dans une solution de borate, cette couche résiste à des tensions beaucoup plus élevées, pouvant atteindre 300 volts dans le borate d'ammonium, à condition toutefois que l'électrolyte soit exempt de toute trace de chlorure ou de sulfate.

Cette couche est détruite par la moindre polarisation cathodique, de sorte que si le métal est réuni au pôle négatif de la source, il laisse passer le courant. L'aluminium joue ainsi le rôle de « valve » arrêtant le courant dans un sens et non dans l'autre. Cette intéressante propriété a été mise à profit pour redresser les courants alternatifs et les transformer en courant continu : la difficulté d'obtenir des électrolytes de pureté suffisante pour permettre une bonne conservation de la couche a d'ailleurs empêché son utilisation pratique.

Cette action de valve n'est pas limitée à l'aluminium : le zirconium, le tantale, le niobium présentent le même phénomène (GUNTHER SCHULZE).

Nous rappellerons à titre documentaire que la polarisation anodique de l'aluminium a conduit à une intéressante méthode de protection : BENGOUGH et STUART ont mis au point un traitement anodique qui aboutit à la formation d'une couche stable et protectrice présentant une grande résistance à la corrosion. Cette méthode s'applique aussi aux alliages légers.

La passivité des autres métaux

Il semble que la plupart des métaux puissent prendre l'état passif lorsqu'ils sont placés dans des conditions convenables.

Manganèse.

Le *manganèse* présente des phénomènes de passivité très nets et d'une grande complexité : par traitement anodique, il se dissout suivant la densité de courant avec une valence de 2, 3, 4, 6 ou 7 (LORENZ ¹⁰¹). G. GRUBE et H. METZGER ¹⁰²); on a même observé le dégagement d'hydrogène mêlé à l'oxygène de l'anode (KUESSNER ¹⁰³)⁺). Au point de vue purement chimique, W. J. MULLER ⁵⁴) a montré qu'il devient passif dans un mélange d'acide sulfurique et nitrique concentrés.

Etain.

L'*étain* est facilement passivé en solution alcaline (NEWBERY ¹⁰⁴), ECKARD et GOLDSMITH ¹⁰⁵), ROTHMUND ¹⁰⁶), STEINHERZ ¹⁰⁷).

Plomb.

Le *plomb* est passif anodiquement en solution de ferrocyanure (GRUBE ³²). Dans l'acide sulfurique concentré, avec une forte densité de courant et à basse température, il se dissout à l'état tétravalent (ELBS et FISCHER ¹⁰⁸) : cette passivation a été étudiée dans l'acide sulfurique des accumulateurs par W. J. MULLER et KONOPICKY ¹⁰⁹) qui montrèrent que, comme pour les autres métaux, elle comportait deux périodes : une de recouvrement et la suivante de passivité chimique proprement dite. Ces résultats furent confirmés récemment par PORFIROFF ¹⁸⁰) pour l'acide sulfurique dilué. Par voie chimique, on observe un retard dans la dissolution dans l'acide nitrique à 25 %, d'un fil de plomb lorsqu'il a été préalablement plongé pendant 24 h dans l'acide nitrique fort (C. W. BENNET et W. S. BURNHAM ¹¹⁰).

Argent.

L'*argent* se comporte comme le plomb en solution sulfurique (HITTORF ¹³).

Thallium.

Le *thallium* présente des phénomènes de polarisation qui ont été étudiés par W. J. MULLER ⁵⁴) ⁵⁵), et qui lui ont permis de présenter une hypothèse nouvelle sur la cause de la passivité : il montra que le thallium reste actif dans une solution decinormale de soude pour toutes les densités de courant, tandis que, dans la soude normale, il devient passif pour une densité relativement faible. Il attribue ce fait à l'influence des ions OH⁻ sur la solubilité de l'oxyde et conclut que le processus primaire de passivation consiste en une précipitation d'une couche solide d'hydroxyde. C'est le processus que nous avons indiqué plus haut pour le fer.

⁺) Ce dégagement d'hydrogène s'explique très simplement par l'action de l'électrolyte acide sur les particules de métal se détachant de l'anode : nous avons observé un phénomène du même ordre dans le cas du nickel (voir p. 79).

Zinc et Cuivre.

Le *zinc* et le *cuivre* sont passifs anodiquement en solution de ferrocyanure (GRUBE ³²); en solution sulfurique, l'apparition d'une couche à double réfringence a été observée comme dans le cas du fer, pour le zinc (W. J. MULLER et HOLLEC ¹¹¹), le cadmium (W. J. MULLER ⁶²) et le cuivre (W. J. MULLER et HOLLECK ¹¹²). Le cuivre peut aussi être passivé anodiquement en solution alcaline (MULLER et SPITZER ¹¹³) et chimiquement dans des mélanges d'acides nitrique et sulfurique (KUTZELNIGG ¹¹⁴).

Molybdène.

Le *Molybdène* présente des potentiels variant de $E_h = -0,74$ à $+0,66$ (MARINO ¹¹⁵). On l'active par les bases et les réducteurs; on le rend passif par les oxydants ou par polarisation anodique (W. MUTHMANN et FRAUENBERGER ³⁹, H. KUESSNER ¹⁰³).

Tungstène.

Le *tungstène* peut prendre l'état passif comme le fer, le chrome ou le molybdène (MUTHMANN et FRAUENBERGER ³⁹); il se passive facilement par polarisation anodique en milieu acide et peut prendre alors une série de couleurs qui correspondraient à des films d'oxydes différents (KOERNER ¹¹⁶).

Nous avons cité plus haut le zirconium, le tantale et le niobium comme étant analogues à l'aluminium dans leurs propriétés anodiques. A cette liste, nous pouvons ajouter encore : le vanadium (MUTHMANN et FRAUENBERGER ³⁹, MARINO ¹¹⁷), le ruthénium (W. J. MULLER ¹¹⁸), l'or (COHEN et JACOBSON ¹¹⁹, W. J. SCHUTT et A. WALTON ¹²⁰) le cadmium (SCHONN ¹²¹).

La passivité des alliages

Les métaux purs ne sont pas seuls à pouvoir prendre l'état passif : cette propriété se communique aux alliages dans lesquels ils sont introduits. Les alliages de fer, de chrome et de nickel offrent à ce point de vue une importance particulière : ils constituent en effet un groupe de métaux résistant bien à la corrosion et ont, à ce titre, de nombreux emplois. Les aciers inoxydables, dans lesquels on ajoute aussi parfois du molybdène, appartiennent à ce groupe. L'étude théorique de la passivité de ces aciers paraît d'ailleurs assez peu avancée : il ne semble pas que l'on ait fait exactement la part, dans leur résistance de ce qui doit être attribué à la passivité et de ce qui provient plutôt de leur structure et de leurs autres propriétés.

De toutes façons, c'est le chrome qui, dans ces aciers, joue le rôle essentiel : c'est lui qui, à partir d'une teneur suffisante (15 à 20 % d'après TAMMANN ¹²¹) attribue au métal une passivité permanente, l'addition d'autres éléments (nickel, molybdène) pouvant l'accroître.

Des mesures de potentiel furent faites, mais elles ne furent pas toujours concordantes : on a pu mettre cependant en relief l'existence de teneurs limites en éléments

d'addition, montrer l'influence du carbone (B. STRAUSS ¹²²⁾) ainsi que le caractère nettement noble de ces aciers (BENEDICKS et SUNDBERG ¹²³⁾, STAGGER ¹²⁴⁾) et les modifications que les traitements leur font subir.

En vue d'examiner leur résistance à la corrosion, il a été fait de très nombreux essais. Certains ont mis en évidence des faits très nets de passivation : parmi les plus récents nous citerons ceux de HOCHMANN, RIST et MICHEL ¹²⁵⁾, qui ont montré que pour des aciers au chrome-nickel-molybdène, l'addition de un pour mille d'acide nitrique à un acide sulfurique suffisait déjà pour provoquer une passivité stable, et qui ont étudié d'intéressants phénomènes de passivation par l'arsenic. De même, POMEY, VOULET et VERY ¹²⁶⁾ ont montré que le potentiel de ces aciers au chrome-nickel était noble, le métal se comportant comme une électrode à oxygène; ils ont examiné les différents facteurs qui agissent sur la résistance à la corrosion et ont pu rattacher l'action protectrice de certaines substances aux phénomènes d'oxydo-réduction.

Conclusions

De cet exposé des faits essentiels dans le domaine de la passivité, nous pouvons conclure ce qui suit:

1° La passivité chimique est un processus lié à la présence d'oxygène, présence effective à l'état gazeux (action de l'air), dissous (passivation dans les alcalis), naissant ou en puissance (passivation par les oxydants). Les milieux dans lesquels la passivation se produit le plus facilement varient d'un métal à l'autre : ce sont généralement ceux où l'oxyde du métal est le plus stable à l'état solide (alcalis pour le fer ou le nickel, acides pour le molybdène ou le tungstène).

2° L'activation, ou destruction de la passivité, est au contraire un processus de réduction lié à la présence d'hydrogène. La méthode de choix est la polarisation cathodique, qui peut même aboutir à une suractivation.

3° Dans la passivité comme dans l'activité, il n'y a que des degrés et non des états définis : les potentiels couvrent souvent un vaste intervalle et paraissent liés à l'intensité du processus d'oxydation ou de réduction et à la nature de l'électrolyte.

En outre des conclusions ci-dessus, il est intéressant de comparer, comme l'a fait EVANS ¹²⁷⁾, les propriétés que présente chaque métal avec sa place dans le tableau périodique des éléments. Nous reproduisons ci-après ce tableau, d'après EVANS, en le limitant aux métaux usuels et en faisant abstraction des métaux alcalins et alcalino-terreux.

On remarquera que les éléments du groupe A sont ceux qui ont la plus grande tendance à se recouvrir à l'air d'une couche d'oxyde, parfois visible, pouvant provoquer l'effet de valve et donnant toujours au métal une bonne protection contre une oxydation ultérieure. Cette tendance diminue quand on suit le tableau de gauche à droite.

Les éléments du groupe B au contraire montrent peu d'exemples de passivité proprement dite : il s'agit plutôt de phénomènes de protection transitoires. Traités anodiquement, ils se dissolvent le plus souvent quantitativement et avec leur valence normale.

LES THÉORIES DE LA PASSIVITÉ

De nombreuses théories ont été proposées pour expliquer les phénomènes de passivité : mais la complexité des faits est telle qu'aucune ne paraît en état de les réduire tous à un processus unique. Nous exposerons ces théories en suivant l'ordre chronologique, qui nous paraît être le plus légitime, et en négligeant quelques hypothèses de la première période qui ne visaient que certains cas particuliers.

Théorie de la couche d'oxyde.

Cette théorie domine toute l'histoire de la passivité et, plus ou moins modifiée, garde encore la faveur de très nombreux auteurs.

C'est à FARADAY que l'on attribue le premier énoncé de cette hypothèse : en fait, il ne s'est pas prononcé aussi nettement, et c'est par une interprétation abusive de sa pensée qu'il fut considérée comme en étant l'auteur. Dans sa correspondance avec SCHONBEIN, il dit d'abord que : « la surface du fer est oxydée ou que les particules superficielles sont dans une relation avec l'oxygène équivalente à une oxydation » et plus tard, il parle « d'un équilibre très délicat des forces plutôt que d'une oxydation véritable ».

Bien que cette opinion soit très réservée, le nom de FARADAY est toujours lié à la théorie de la couche d'oxyde, sans doute par suite de l'interprétation qui en fut donnée par BEETS ¹²⁸⁾ et répandue dans l'ouvrage de WIEDEMANN ¹²⁹⁾, lequel, sans beaucoup de raisons semble-t-il, dit que cet oxyde est Fe^3O^4 .

Cette hypothèse a eu et a encore de nombreux partisans même dans sa forme primitive :

— La formation d'un oxyde visible en solution alcaline (F. HABER et GOLD-SMITH ¹³⁰⁾, KRASSA ¹³¹⁾),

— L'identité des comportements électrochimiques du fer passif et d'un fil de fer ou de platine recouvert d'une couche d'oxyde de fer (WIEDEMANN ¹²⁹⁾, E. MULLER et SPITZER ¹³²⁾),

— Et surtout l'isolement du film d'oxyde lui-même, sur du fer traité par le bichromate ou anodiquement (U. R. EVANS ¹³⁾, U. R. EVANS et J. STOCKDALE ¹³³⁾),

Fournirent des arguments, dont le dernier est indiscutablement de grande valeur.

Pourtant beaucoup d'objections furent présentées, dont certaines sont aussi troublantes : l'oxyde supposé devrait en effet avoir des propriétés tout à fait contradictoires et inconciliables avec celles des oxydes connus des métaux passifables; il doit en

particulier être instable, puisque la passivité produite par l'acide nitrique ne résiste pas à un séjour dans l'air, dans le vide ou dans un électrolyte neutre; il doit être insoluble dans l'acide nitrique fort et doit être bon conducteur de l'électricité. Aucune modification, en outre, n'a pu être observée dans les propriétés optiques de la surface du fer passivé (MICHELI ¹³⁴), W. J. MULLER et KÖNIGSBERGER ¹³⁵).

Mais ce dernier argument fondé sur des recherches déjà anciennes a perdu aujourd'hui sa valeur. FREUNDLICH ⁴²) a montré en effet que le pouvoir réflecteur d'un miroir de fer obtenu par décomposition du fer carbonyle, diminuait d'environ 2,5 % après contact avec l'air. Plus récemment, L. TRONSTAD ¹³⁶) a mis en évidence des couches ayant une épaisseur de 30 Å et un indice de réfraction moyen de 3,0 qui est de l'ordre de celui d'un oxyde. En collaboration avec BORGMANN ¹⁸⁸) et avec HOVERSTAD ¹⁸⁹) ¹⁹⁰), il a pu montrer, en mesurant l'état de polarisation de la lumière réfléchie sur un échantillon poli du métal, les variations d'épaisseur de ces couches et en particulier leur épaissement après contact avec des oxydants.

Nous retiendrons donc seulement les objections suivantes qui semblent les plus difficiles à réfuter :

— La dissolution anodique des métaux avec une valence supérieure supposerait la destruction et la reformation instantanée de cet oxyde, comme le suppose aussi la cessation immédiate dans certains cas, de la passivité, lorsque le courant passifant est coupé (HITTORF);

— Les courbes de passivation et d'activation ne montrent aucune variation brusque, pouvant correspondre à l'apparition, à un moment donné, d'un composé défini; il n'y a aucune concordance entre les potentiels d'activation et de passivation, ces potentiels étant d'ailleurs indéterminés. (FREDENHAGEN ¹³⁷), W. RATHERT ¹³⁸).

Comme nous l'avons déjà fait ressortir plus haut — page 8 — il n'existe pas d'états passif et actif caractérisés, mais bien toute une série d'états intermédiaires, depuis la passivité la plus complète jusqu'à la suractivité, états qui se manifestent non seulement par des potentiels compris entre de larges limites, mais encore par des différences nettes dans le comportement chimique du métal (KRISTIANOWSKI ³⁹). Pour expliquer ces différents degrés de passivité, HABER et GOLDSMITH ¹³⁰) pensent qu'il s'agit d'une couche poreuse, dont les pores s'ouvrent plus ou moins suivant les conditions expérimentales : mais il semble que le potentiel mesuré devrait être alors le plus négatif, c'est-à-dire celui du métal libre dans les pores, de sorte que les variations de potentiel ne seraient pas expliquées ainsi. Nous verrons cependant plus loin que W. J. MULLER a proposé une théorie, solidement étayée par des faits, d'après laquelle la porosité de la couche pourrait expliquer les variations du potentiel. Le potentiel mesuré serait en effet non le plus négatif, mais un potentiel intermédiaire entre celui du métal et celui de la couche.

A toutes ces objections s'oppose pourtant un fait : l'isolement par U. R. EVANS du film protecteur; par dissolution du fer électrolytique antérieurement passivé à l'air, par un oxydant ou anodiquement, il obtient une pellicule, formée de deux minces membranes, et constituée par de l'oxyde ferrique. Les mêmes résultats sont obtenus par dissolution du métal dans une solution saturée d'iode dans l'iodeure de potassium. Ces expériences sont pourtant difficilement reproductibles et il peut s'agir de cas particuliers, dans lesquels la couche d'oxyde a pu être formée ou tout au moins stabilisée pendant

l'isolement du film. On peut penser également que ces traitements peuvent modifier la structure physique de la couche.

Bien des modifications à la théorie primitive ont été proposées pour essayer d'échapper à ces diverses objections. Elles portent soit sur la nature même de l'oxyde ou sur son état physique, soit sur le mode de liaison entre l'oxygène et le métal.

Nous avons cité plus haut l'hypothèse des pores mobiles de HABER et GOLDSMITH. ISGARISCHEW et OBRATSCHEWA ¹³⁹⁾ supposent qu'il s'agit d'un oxyde sous forme colloïdale, dont la densité et la stabilité, et par suite l'action passivante dépendent des conditions extérieures, et entre autres, de la nature de l'électrolyte. Pour C. W. BENNETT et W. S. BURNHAM ¹¹⁰⁾ il s'agirait d'un oxyde supérieur instable, qui se dissoudrait dans le métal ou serait adsorbé par lui, et devrait précisément sa conservation à cette adsorption. F. FLADE ¹⁴⁰⁾, E. LIEBREICH et W. WIDERHOLT ¹⁵¹⁾ supposent aussi un oxyde supérieur, théorie à laquelle FOERSTER a donné un certain développement. Avec ce dernier, il n'y a presque plus de différence entre la théorie de la couche d'oxyde et celles supposant des chargements d'oxygène, la distinction entre un oxyde instable dissous et simplement de l'oxygène, également dissous, pouvant paraître assez subtile.

Théorie du chargement d'oxygène

Dans cette théorie, qui a pris plusieurs formes, il est question non plus d'une combinaison entre l'oxygène et le métal, mais d'un simple alliage entre les deux éléments, ou dissolution de celui-là dans celui-ci, ou parfois encore d'un recouvrement par une couche d'oxygène gazeux ou sous une forme plus ou moins polymérisée.

BELCK ¹⁴¹⁾ émit le premier l'idée que la passivité est provoquée par une couche d'oxygène gazeux.

C. FREDENHAGEN ⁸²⁾ ¹³⁷⁾ pensait que la passivité est liée à une question de vitesse de réaction et apparaît lorsque les processus fournissant de l'oxygène commencent à prédominer sur ceux le consommant : l'oxygène forme alors sur le métal soit une couche adhérente soit une solution solide ou un alliage avec le fer. MUTHMANN et FRAUENBERGER ³⁹⁾ soutiennent la même théorie : ils supposent un alliage du fer avec l'oxygène.

Pour SCHOCH ¹⁴²⁾ il s'agit d'un film d'oxygène et l'électrode se comporte comme une électrode à oxygène, tandis que JORDIS ¹⁴³⁾ pense que ce gaz se dépose métalliquement et présente alors un potentiel encore plus noble que celui de l'or ou du platine : c'est sous cette forme métallique qu'il se dissout, donnant des alliages plus ou moins riches, donc plus ou moins nobles, ce qui explique les différents degrés de passivité. F. FLADE ¹⁴⁰⁾ parle aussi d'un alliage de fer avec l'oxygène et G. TAMMANN ¹⁴⁴⁾ suppose que l'oxygène saturerait les valences libres des atomes superficiels. Enfin pour H. G. BYERS et S. C. LANGDON ¹⁵⁰⁾ il s'agit d'oxygène occlus.

Toutes ces théories se distinguent à peine les unes des autres et, mettant à part celles qui imaginent une gaine gazeuse d'oxygène et qui se heurtent aux mêmes difficultés que la théorie de l'oxyde, peuvent être confondues, la distinction paraissant surtout verbale et en tous cas difficile à établir expérimentalement dans les cas qui nous occupent, entre une solution, une adsorption ou un alliage. On peut même dire que ces théories, comme nous l'avons signalé plus haut, ne présentent presque pas de différence avec celles d'après lesquelles le corps dissous, adsorbé ou allié est un oxyde hypothétique et instable.

C'est ainsi que l'idée de FOERSTER, qui suppose un tel oxyde se dissolvant dans le fer ou adsorbé par lui et, par sa formation et sa décomposition instantanées et constantes, servant d'intermédiaire pour faire jouer au métal le rôle d'une électrode d'oxygène, est pratiquement identique aux théories proprement dites du chargement d'oxygène. Il faut remarquer aussi que ces théories se rapprochent beaucoup plus de l'opinion véritable de FARADAY que ne le fait l'hypothèse de la couche d'oxyde : FARADAY parle d'un « équilibre très délicat » plutôt que d'une oxydation, et c'est bien en somme de cela qu'il s'agit dans toutes ces théories.

Il est indubitable que l'idée d'un chargement d'oxygène soulève beaucoup moins d'objections que celle, trop rigide, d'une couche d'oxyde : il n'y a plus de difficultés, en particulier pour comprendre l'existence de tous les états intermédiaires ou la continuité des courbes de passivation, et, en fait, on peut dire qu'elle explique bien la plupart des faits de passivité connus. L'objection que l'état passif peut apparaître dans des électrolytes non oxygénés, comme par exemple celui du chrome dans les acides chlorhydrique ou iodhydrique, ou celui du fer ou du cobalt dans le cyanure de potassium (H. G. BYERS ¹⁴⁵), n'est même pas soutenable, puisque dans ces solutions, le déchargement des ions OH^- , toujours présents dans les électrolytes aqueux, peut fournir l'oxygène nécessaire.

Cette théorie ne paraît pourtant pas pouvoir rendre compte d'une façon satisfaisante de l'influence de la nature des anions et de leur grosseur sur la passivation comme sur l'activation, et tout particulièrement de celle des chlorures qui rendent en fait souvent impossible ou beaucoup plus difficile toute passivation. Enfin elle se heurte au fait déjà signalé de l'isolement de la pellicule d'oxyde.

Une conciliation entre ces deux théories pourrait cependant peut-être se trouver, en remarquant qu'il paraît bien invraisemblable que la liaison entre l'oxygène et le métal soit de même nature pour tous les métaux et dans toutes les circonstances; il est plus conforme aux propriétés générales des métaux d'admettre que cette liaison puisse aller depuis la combinaison à l'état stable d'oxyde défini jusqu'à la simple adsorption physique ou dissolution, suivant l'affinité relative du métal et de l'oxygène dans les conditions de l'essai. En particulier, il semble bien évident que du magnésium ou de l'aluminium, métaux très oxydables, fixeront l'oxygène d'une toute autre façon que le nickel ou le cuivre : il suffit pour s'en rendre compte de comparer les chaleurs de formation des oxydes. Et ceci souligne l'illusion qu'il peut y avoir de proposer une théorie unique pour l'explication de phénomènes aussi complexes.

Théories des vitesses de réaction.

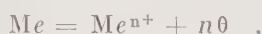
Les hypothèses que nous avons étudiées jusqu'ici sont en somme purement chimiques : c'est l'intervention de l'oxygène, sous une forme ou sous une autre, qui doit être tenue pour responsable de la passivité. D'autres ont été proposées sur des bases physico-chimiques, sans parvenir semble-t-il, à une meilleure représentation des phénomènes.

La théorie de LE BLANC ^{146) 147)}, dans sa forme primitive attribuait la passivité à une moindre vitesse d'ionisation du métal. C'est là une solution purement verbale, qui ne fait que traduire les faits en mots, sans apporter d'éclaircissement. Il a par là

suite abandonné cet énoncé et émit l'opinion que le processus retardé est l'hydratation des ions métalliques. Cette hypothèse est assez voisine de celle de O. SACKUR ¹⁴⁸⁾ qui voit la cause de la passivité dans la lenteur du déchargement des anions et du transport des ions métalliques. Nous rattacherons à ces solutions verbales, celle proposée par HITTORF qui suppose un « état de contrainte » du métal.

La *théorie de E. GRAVE* ¹⁴⁹⁾ considère l'état passif comme normal et l'état actif comme provoqué par l'action catalytique de l'hydrogène. Le fait que l'élimination de l'hydrogène par traitement au vide laisse le fer actif enlève tout intérêt à cette opinion.

La *théorie ancienne de FOERSTER* ²⁾ se rattachait à la précédente et attribuait à l'hydrogène un rôle de catalyseur en faveur de la réaction d'ionisation du métal :



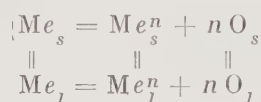
réaction d'elle-même très lente. Il a modifié plus tard cette théorie pour arriver à celle dont nous avons parlé plus haut en faisant intervenir cette fois l'oxygène comme retardateur de cette réaction, ce gaz attribuant au métal le comportement d'une électrode d'oxygène.

Théories des états allotropiques.

Théorie de la valence de FINKELSTEIN ¹⁵⁰⁾. Elle suppose que les divers états de valence qu'il peut prendre sont présents dans le métal avec une concentration qui dépend des circonstances extérieures et que le comportement électrochimique du métal dépend lui-même des concentrations relatives des divers degrés de valence. Ainsi le fer complètement passif serait le fer trivalent. Cette hypothèse n'a pas été suivie : en plaçant le mécanisme de la passivation uniquement dans le métal, elle ne rend pas compte de l'influence des différents anions.

Théorie de l'allotropie de SMITS ^{151) 152)}. — Un équilibre existe dans le métal et dans l'électrolyte entre atomes, électrons et ions. La passivation serait un dérangement (« Verstörung ») de cet équilibre, modification après laquelle le métal ne peut plus se trouver en équilibre interne, ce qui entraîne des changements dans les propriétés de surface.

SMITS représente les équilibres possibles par le schéma suivant :



dans lequel les indices *s* et *l* indiquent les phases solides et liquides. Ainsi, dans l'une et l'autre phase, il y aurait équilibre entre des atomes métalliques (très peu dans le liquide), des ions (très peu dans le solide) et des électrons. Les doubles flèches verticales correspondent à des équilibres s'établissant infiniment vite. Si la soustraction d'électrons ou d'ions par polarisation anodique ne peut pas être compensée assez rapidement, un tel retard pouvant se produire soit lors de la dissociation en atomes soit lors de la dissociation de l'atome en ion et électrons, l'équilibre est détruit et il apparaît un dérangement à la surface du métal.

Les mêmes observations faites plus haut s'appliquent encore ici : il ne semble pas que la complexité ait apporté plus de lumière. Le seul intérêt que pourrait présenter cette théorie serait de permettre une explication unique à la fois des phénomènes de passivité, de polarisation et de surtension (H. GERDING et A. KARSEN ¹⁵³). Mais les phénomènes purement chimiques sont ici aussi négligés.

Nous mentionnerons seulement, à la suite de ces théories basées sur une modification physique du métal, celles qui cherchent la raison de la passivité dans une répartition différente des électrons dans les diverses échelles de l'atome de BOHR (A. S. RUSSEL ¹⁵⁴), A. S. RUSSELL, U. R. EVANS et S. W. RUSSEL ¹⁵⁵, R. SWINNE ¹⁵⁶; U. SBORGI ¹⁵⁷; la théorie de W. J. MULLER, étudiée plus loin, s'y rattache pour une part).

Les hypothèses précédentes supposaient soit une modification physique du métal, plus ou moins indépendante de l'électrolyte, soit une action chimique de ce dernier sur le métal. Une théorie récente de ERICH MULLER suppose au contraire une action physique de l'électrolyte sur le métal : elle est désignée par son auteur comme :

Théorie de la passivité de pénétration ⁹⁵.

Elle est établie en considération des phénomènes particuliers que présente le chrome.

Le processus de dissociation d'un atome en ion et électrons n'est possible que si le diélectrique eau peut pénétrer à l'intérieur du réseau cristallin, assez loin pour provoquer un affaiblissement suffisant des liaisons électroniques : si cette pénétration est empêchée (et elle peut l'être par la nature même du métal, comme c'est le cas pour le chrome), le métal est passif. Il faut lui appliquer une tension cathodique qui provoque des forces électrostatiques suffisantes pour faire pénétrer le diélectrique à l'intérieur du réseau cristallin : il faut pour cela atteindre le « potentiel de pénétration » qui dépendra de la nature de l'anion, les gros anions exigeant des forces électrostatiques plus grandes que les petits. D'un autre côté, la polarisation anodique, en détruisant les charges négatives nécessaires à la pénétration, déplace ce « potentiel de pénétration » et rend le métal passif pour des potentiels pour lesquels il était auparavant actif. « L'intérêt de la nouvelle « théorie, dit l'auteur, est qu'elle rend sans importance, pour le chrome, la vieille querelle « de savoir si la passivité repose sur un recouvrement d'oxyde ou sur une adsorption « d'oxygène, ou sur une modification quelconque de la surface, provoquée d'une manière « quelconque. L'action indubitable de l'oxygène, n'est ici rien d'autre que l'action d'une « polarisation anodique ».

Par la suite l'auteur, en collaboration avec JANITSKI ¹⁵⁸ a étendu cette théorie au fer, tout en paraissant toutefois assez réservé, et en admettant possible, l'existence, à côté de cette passivité de pénétration, d'une passivité de protection. Nous devons attendre le développement ultérieur de cette théorie : telle qu'elle est, il ne semble pas qu'elle puisse fournir une meilleure solution du problème, ni apporter plus de lumière sur le mécanisme des phénomènes que ne l'on fait les hypothèses antérieures. L'explication de la passivité purement chimique, en particulier, paraît encore très insuffisante.

Théorie de la passivité de recouvrement W. J. Muller ¹⁵⁹.

Nous avons brièvement exposé plus haut (p. II et suiv.) les expériences de W. J. MULLER et de ses collaborateurs. A la suite de ces essais, qui se répartissent sur une trentaine d'années, ce savant a mis au point une théorie qui participe à la fois de celles supposant une protection mécanique et de celles admettant une modification physique du métal. La très bonne concordance entre les faits et les résultats des déductions mathématiques faites à partir de cette théorie constitue, en sa faveur, un argument qu'il faut reconnaître capital.

D'après cette hypothèse, le processus primaire de passivation est, tout à fait généralement, quels que soient le métal et les traitements antérieurs qu'il a pu subir, un processus de recouvrement par les produits de l'électrolyse. Le sel résultant de la dissolution du métal arrive bientôt à saturation dans la couche contiguë de l'électrolyte et comme il se forme plus vite qu'il n'est éloigné par convection ou transport, il se dépose à l'état solide, cristallin sur la surface du métal qu'il recouvre d'une couche peu conductrice, le courant ne passant plus dès lors qu'à travers les pores plus ou moins gros et plus ou moins nombreux qui persistent dans cette couche.

Le processus primaire de recouvrement reste l'unique processus de passivation pour beaucoup de métaux, en fait et indépendamment de la densité de courant, pour tous ceux qui ne montrent chimiquement qu'une seule valence, et pour les autres tant que l'intensité n'est pas trop élevée. Ce recouvrement n'est d'ailleurs jamais complet : il se développe d'abord en surface jusqu'à ce que les pores représentent environ un millième de la surface totale du métal. A partir de ce moment, la couche ne se développe plus qu'en épaisseur. On aboutit ainsi à un état dans lequel le potentiel de l'électrode devient égal à celui attribué au métal par la loi de NERNST, majoré d'un terme $i \cdot wp$, dans lequel i est l'intensité et wp la résistance dans les pores. Pour de très petits pores et avec une faible conductibilité, cet état conduit à l'électrode-valve (aluminium, tantale) pour laquelle la valeur du potentiel apparent peut être admise supérieure à 100 volts.

Il résulte de ce processus primaire de « passivité de recouvrement » que la densité de courant sur la surface métallique restant libre dans les pores devient très grande et peut atteindre pour certains métaux une valeur telle qu'apparaisse la « passivité chimique » qui se traduit soit par un dégagement d'oxygène soit par une dissolution du métal avec une valeur supérieure à la valence normale. Cette « passivité chimique » proviendrait d'une transformation dans la structure électronique du métal lui-même, transformation consistant « au passage d'un ou de plusieurs électrons de la sphère intérieure à la sphère extérieure qui détermine le comportement chimique du métal ».

Le métal se dissout alors en donnant un sel de plus haute valence. Si les ions ainsi produits ne s'hydrolysent pas et si la couche primaire reste stable, le métal continue à se dissoudre : c'est par exemple le cas du chrome ou du fer dans la soude concentrée, du plomb dans l'acide sulfurique concentré, du manganèse dans les lessives alcalines. Si, au contraire, les ions de haute valence s'hydrolysent en oxyde ou hydroxyde, la couche primaire est remplacée par cette couche secondaire et il y apparaît un dégagement d'oxygène. La densité de courant peut alors diminuer dans les pores et le métal peut se dissoudre simultanément avec une plus petite valence, la fraction du métal se dissolvant ainsi dépendant naturellement de la porosité de la nouvelle couche.

Nous avons montré à propos du fer le très bon accord entre les faits et les relations déduites de ces considérations théoriques, relations dans lesquelles entrent seulement des constantes connues ou des quantités mesurables. C'est là un argument puissant en faveur de cette théorie, tout au moins pour sa première partie, « passivité de recouvrement ». La partie relative à la « passivation chimique » et au déplacement des électrons apparaît toutefois comme beaucoup plus hypothétique et ne s'impose peut-être pas d'une manière péremptoire.

Quoi qu'il en soit, cette théorie s'accorde avec un grand nombre de faits et réunit les avantages des diverses théories antérieures.

Bien qu'elle ne se rapporte primitivement qu'à la passivation anodique, elle a permis de mettre en évidence d'une manière indirecte l'existence sur certains métaux, fer, nickel, chrome en particulier d'une couche protectrice produite par simple contact avec l'air. Il est clair en effet que la passivité étant due au recouvrement de la surface par une couche de sel insoluble, le temps de passivation, qui est le temps nécessaire pour ce recouvrement, sera fonction de la surface libre primitive du métal. Or il a été montré que ce temps de passivation correspond dans le cas de ces métaux à une surface libre effective notablement inférieure à la surface totale du métal : il est facile d'en conclure que la plus grande partie de cette surface est isolée par un film protecteur. Ceci nous ramène à la théorie primitive de la couche d'oxyde, telle qu'elle fut élargie par la conception des pores mobiles de HABER et GOLDSMITH. Les expériences d'EVANS trouvent aussi une confirmation.

Les divers phénomènes de potentiel sont également expliqués d'une manière satisfaisante. Pour W. J. MULLER, le potentiel vrai du métal à sa surface est toujours celui qui lui est attribué d'après la loi de NERNST en tenant compte de la concentration de l'électrolyte. Mais le potentiel mesuré est égal à ce potentiel vrai augmenté d'un terme de correction correspondant à la polarisation due aux couples qui se produisent entre la couche et la surface libre du métal. L'intensité de ces couples, et par conséquent la polarisation en résultant, dépend du rapport entre la surface couverte et la surface libre, de sorte qu'en fait les variations observées dans le potentiel ne font que traduire le fait du recouvrement croissant. L'intensité des couples est d'autre part en relation avec le potentiel propre de la couche couvrante, celui-ci étant lui-même déterminé par les propriétés de l'électrolyte, en particulier son pH et la concentration en oxygène ou hydrogène. Ainsi s'expliquent les variations du potentiel mesuré avec l'électrolyte et avec la présence de divers gaz dissous ou en puissance.

Enfin, ces courants locaux peuvent devenir tels qu'ils provoquent la self-passivation, c'est-à-dire l'ennoblissement spontané du potentiel avec le temps en l'absence de tous courants extérieurs, phénomènes qui ont été observés quantitativement par W. J. MULLER pour le plomb dans l'acide sulfurique des accumulateurs.

Tout ce que nous venons de dire de l'action de la couche sur le potentiel est naturellement indépendant de l'origine de la couche, que celle-ci soit formée anodiquement ou qu'elle provienne d'une action antérieure, celle de l'air par exemple, sur le métal.

Nous ajouterons que la théorie fournit une explication satisfaisante des dépendances observées entre la passivation ou le potentiel d'électrode et la grandeur des anions de l'électrolyte (Observations d'EVANS ¹⁶⁰) pour l'aluminium, et d'E. MULLER et

O. ESSIN⁹⁶⁾ pour le chrome). Ces phénomènes s'expliquent par la répartition statistique elle-même des pores d'après leurs diverses grosseurs, un plus grand nombre de pores étant perméables aux petits anions que ce n'est le cas pour les gros, de sorte que la surface libre effective varie pour des anions de différentes grandeurs.

La théorie de W. J. MULLER nous donne ainsi une explication assez satisfaisante d'un grand nombre de faits et elle paraît bien être une des plus générales. Si nous la comparons aux théories antérieures, nous voyons qu'elle rejoint celle de la couche d'oxyde généralisée suivant les conceptions d'HABER et GOLDSMITH (pores mobiles) avec la différence qu'il s'agit d'une couche protectrice qui n'est pas forcément d'oxyde mais peut être faite d'un sel neutre ou basique, cette couche existant même dans l'état actif, mais alors avec des pores très élargis. La plupart des objections faites à la théorie de FARADAY sont levées par cette théorie, puisqu'en fait la nature de la couche est essentiellement variable suivant les circonstances.

Des difficultés persistent pour la seconde partie de la théorie de W. J. MULLER, destinée à expliquer la dissolution à haute valence dans l'état passif. Il n'apparaît pas que ce déplacement de l'état d'équilibre des électrons, conception qui rejoint cette fois les théories physiques de SMITS, soit l'explication la plus simple possible de phénomènes.

Quoi qu'il en soit, l'ensemble constitue une très bonne représentation du processus de passivation, en accord mathématique avec de nombreux faits, et apporte, sinon une solution définitive du problème, du moins un très important éclaircissement.

Nous nous bornerons à cet exposé que nous avons essayé de faire aussi objectif que possible, des théories diverses de la passivité. Il ne nous paraît pas que le moment soit venu de faire un choix absolu, aucune d'elle ne paraissant de nature à entraîner une adhésion spontanée et entière et chacune comportant encore quelques lacunes.

Peut-être pourrons nous, à la suite des essais dont nous allons maintenant rendre compte, présenter quelques faits et quelques idées de nature à orienter notre choix vers l'une ou l'autre de ces conceptions.

DEUXIÈME PARTIE

ÉTUDE EXPÉRIMENTALE DE LA PASSIVITÉ DU NICKEL

Après l'étude historique et théorique des phénomènes de passivité faite dans la première partie, nous nous proposons maintenant d'examiner l'action sur le nickel de différents réactifs, dans le but de reconnaître dans quelle mesure chacun d'eux peut provoquer des altérations superficielles du métal. Les modifications ainsi apportées seront caractérisées par les variations du potentiel électrolytique pris comme spécifique de cet état de surface. Nous chercherons d'abord quel est le potentiel du métal normal, à l'abri de toute action extérieure autre que celle de l'électrolyte, puis nous examinerons les variations que lui font subir les diverses influences possibles. Nous en déduirons quelles sont les conditions chimiques de passivation et d'activation, et nous essayerons d'utiliser ces résultats à une meilleure compréhension du mécanisme de la passivation.

CHAPITRE PREMIER

LE POTENTIEL NORMAL DU NICKEL

État actuel de la question

La détermination du « potentiel normal du nickel » — c'est-à-dire du potentiel réversible du métal par rapport à une solution d'un de ses sels normale en ions Ni^{++} (ou plus correctement : une solution où les ions Ni^{++} ont l'activité unité), l'électrode normale à hydrogène étant prise comme zéro — a fait l'objet de très nombreux travaux sans que l'on ait abouti, semble-t-il, à une valeur absolument sûre. Des chiffres très variables allant de — 0,138 à — 0,621, ont été obtenus par les divers auteurs, sans qu'on puisse à la lecture de leurs travaux, trouver de raisons sérieuses pour accepter telle valeur plutôt que telle autre.

Nous avons réuni dans le tableau ci-après les différents nombres trouvés :

Potentiel	Auteurs	Méthode
— 0,256 — 0,258 — 0,218	NEUMANN ¹⁶¹⁾	sur une électrode de nickel amalgamé, dans du sulfate, chlorure ou nitrate de nickel.
— 0,521	KUSTER ¹⁶²⁾	potentiel de dépôt dans une solution de sulfate.
— 0,222	SIEMENS ¹⁶³⁾	électrode polarisée alternativement cathodiquement et anodiquement.
— 0,178 à — 0,184	EULER ¹⁶⁴⁾	électrode polarisée alternativement cathodiquement et anodiquement, puis laissée à l'air avant mesure. Valeur variable suivant l'origine du métal.
— 0,601	MUTHMANN et FRAUEN BERGER ²⁹⁾	Dans tous les travaux précédents il n'est pas mentionné que l'air ait été éliminé. pour supprimer toute influence passivante ils polarisent le nickel par l'hydrogène dans l'eau distillée, puis mesurent le potentiel dans le sulfate de nickel normal.
— 0,295 à — 0,390	THOMPSON et SAGE ¹⁶⁵⁾	sur du nickel électrolytique spongieux dans le sulfate de nickel sans élimination de l'hydrogène.
— 0,331	SCHWEITZER ¹⁶⁶⁾	poudre de nickel dans l'hydrogène avec le sulfate comme électrolyte.
— 0,308		lame de nickel dans le sulfate.
— 0,314		poudre de nickel dans le chlorure.
— 0,198	E. P. SCHOCH ^{167) 168)}	dans le vide ou sous azote et mesure dans le sulfate de nickel. L'auteur met en évidence l'influence de l'hydrogène : le nickel ayant occlus ce gaz à un potentiel de — 0,20 à — 0,60, tandis que par exposition à l'air ou par action des oxydants le potentiel devient positif, et d'autant plus que l'oxydant est plus fort.
— 0,253	SCHILDBACH ¹⁶⁹⁾	sur de la poudre dans le sulfate de nickel après ébullition.
— 0,198	SMITS et L. DE BRUYN ¹⁷⁰⁾ L. DE BRUYN ¹⁷¹⁾	mesures sur du fil de nickel dans le sulfate de nickel bouilli dans le vide pour éliminer l'oxygène et l'hydrogène, et avec une concentration en ions H^+ inférieure à 10^{-3} . Ils montrent l'influence du pH et de l'hydrogène : le potentiel est alors sensiblement égal à celui d'une électrode d'hydrogène dans le même électrolyte.

Potentiel	Auteurs	Méthode
— 0,276	MURATA ¹⁷²⁾ ¹⁷³⁾	sur du nickel réduit sans élimination de l'hydrogène que l'auteur dit ne pas avoir d'influence. Si le nickel réduit n'a pas subi le contact de l'air, le potentiel d'équilibre s'établit immédiatement. Dans le cas contraire, le passage du courant d'hydrogène provoque une réactivation rapide, ce que l'auteur attribue à la réduction de l'oxyde de nickel, réduction qui serait déjà sensible à basse température.
— 0,231	HARING et VAN DEN BOSCHE ¹⁷⁴⁾	sur du nickel électrolytique préparé par une méthode spéciale. Electrolyte : sulfate de nickel.
— 0,29	J. AUBERT ⁴⁴⁾ E. NEWBERRY ¹⁷⁵⁾	sur du nickel réduit par l'hydrogène supporté par du mercure. Electrolyte : sulfate de sodium. opérant sur du nickel massif, l'auteur n'a pas pu obtenir de valeur reproductible. Il en conclut que le nickel présente deux états allotropiques, ayant des potentiels respectivement égaux à — 0,50 et à 0. Mais ses résultats sont faussés par le fait que l'air n'est pas éliminé, l'auteur estimant, sans d'ailleurs en apporter la preuve, que l'oxygène est sans action.

Parmi toutes les valeurs que nous venons de citer, beaucoup sont à rejeter parce qu'obtenues par une méthode ne tenant pas compte de l'influence des gaz, surtout de l'oxygène et de l'hydrogène, et souvent en négligeant aussi l'acidité de l'électrolyte. Il est caractéristique que toutes les valeurs obtenues en présence d'hydrogène ou avec un métal pouvant en avoir occlus (réduit ou préparé par électrolyse ou traité cathodiquement, ce qui revient au même) sont nettement plus négatives : c'est le cas en particulier pour les résultats des travaux de MUTHMANN et FRAUENBERGER, de SCHWEITZER, de THOMPSON et SAGE, de MURATA. Quoiqu'en dise ce dernier l'influence de l'hydrogène est indubitable : ceci fut déjà montré par E. P. SCHOCH et les expériences dont nous rendrons compte plus loin l'ont parfaitement confirmé.

Bien qu'obtenues dans des conditions différentes, les valeurs de SCHOCH et celles de SMITS et L. DE BRUYN sont tout à fait concordantes. Elles ont été considérées longtemps comme exactes ($E_h = -0,198$). Pourtant elles résultent de mesures faites sur un métal massif, fil ou plaque, qui a séjourné longtemps dans l'air et a pu conserver du contact avec l'oxygène une certaine passivité, que l'ébullition dans l'électrolyte ou nu séjour prolongé dans ce liquide ne suffit peut-être pas à faire disparaître.

La valeur beaucoup plus négative de HARING et VAN DEN BOSCHE appelle d'ailleurs la même réserve : le métal sur lequel ils opèrent, d'origine électrolytique, n'est peut-être pas débarrassé de la suractivité que lui a attribué l'hydrogène.

En fait, nous verrons plus loin, comme résultat de nos expériences que le métal qui a subi l'action de l'oxygène ou celle de l'hydrogène conserve, après ébullition ou séjour prolongé dans l'électrolyte, la trace de cette action et donne des potentiels pas assez ou trop négatifs.

Aucune des valeurs précédentes ne peut donc être considérée comme absolument certaine.

Essais préliminaires

Dans toutes les mesures de potentiels dont nous allons rendre compte, nous ne nous sommes pas attaché à obtenir une précision plus grande que le centivolt. Il est illusoire, pensons-nous, de rechercher une plus grande exactitude dans l'étude de phénomènes tels que ceux de la passivité qui provoquent des variations de plusieurs dixièmes de volt, variations qui ne sont en outre reproductibles, la plupart du temps, que comme ordre de grandeur.

Les mesures ont été faites par la méthode d'opposition de POGGENDORF, en prenant comme référence l'électrode au calomel à chlorure de potassium saturé. Les nombres ainsi obtenus sont désignés dans la suite par E_c . Les potentiels par rapport à l'électrode normale à hydrogène ont été calculés à partir de ces valeurs, avec toutes corrections de température : ils sont désignés par E_h .

Le métal employé dans ces essais préliminaires était pris dans une plaque (anode pour nickelage) dans laquelle étaient découpés de petits cubes de 5 millimètres de côté ou de petites barrettes; il a été utilisé également du fil de nickel fourni par Poulenc ou par Merck.

L'électrolyte était une solution moléculaire de sulfate de nickel pur de Poulenc ou de Merck; dans ces premiers essais sa neutralité n'a pas été vérifiée.

1. — Potentiels à l'air.

Dans une première série d'essais, nous nous sommes proposé de mesurer le potentiel de la pile :



au contact de l'air.

Le nickel était une petite barrette polie au papier émeri 0000, plongée dans un vase ouvert contenant l'électrolyte, en relation lui-même avec l'électrode au calomel.

Dans ces conditions, on obtient un potentiel stable au bout de 1 à 2 heures et se fixant à $E_c = -0,185$ correspondant à $E_h = +0,07$.

Avec une solution demi-normale de sulfate de nickel, la stabilité est un peu moins bonne; les nombres obtenus sont de l'ordre de $E_h = +0,085$. Ils sont donc un peu plus positifs alors que, d'après la formule de NERNST, ils devraient être un peu moins nobles, l'électrolyte étant plus dilué.

Avec une solution deci-normale, aucune mesure n'est possible, par suite du manque de stabilité. Les chiffres sont cette fois de l'ordre de $Eh = + 0,10$ à $0,15$.

On ne peut donc pas, dans ces conditions, parler de « potentiel à l'air » défini; la passivité attribuée au métal par l'oxygène de l'air, persiste plus ou moins suivant la concentration de l'électrolyte, l'action activante étant d'autant plus intense que la solution est plus concentrée. Cette conclusion s'est trouvée par la suite largement confirmée.

2. — Mesures en courant d'azote.

Nous utilisons le dispositif suivant : une fiole conique de 30 cm^3 était munie d'un tube d'arrivée de gaz, d'un tube de dégagement à barboteur et d'un tube latéral à robinet, destiné à assurer le contact avec le vase intermédiaire à chlorure de potassium dans lequel plonge l'électrode de référence. L'échantillon était une barrette de nickel, polie au papier émeri 0000; il était fixé à frottement doux dans un bouchon adapté au goulot du vase. On commençait par introduire dans le vase 25 cm^3 d'électrolyte, dans lequel le courant d'azote barbotait pendant 18 heures, tandis que le métal était maintenu hors du vase. L'azote était purifié par passage sur une colonne de tournure de cuivre chauffée vers 600° . L'électrolyte étant ainsi débarrassé de toute trace d'air, on introduisait le métal dans le liquide et on commençait aussitôt les mesures sans interrompre le courant d'azote.

Les chiffres suivants furent obtenus :

Temps	Ec	Eh	Observations
0	— 0,385	— 0,135	colonne de Cu changée do
15'	— 0,395	— 0,145	
30'	— 0,397	— 0,147	
2 h	— 0,399	— 0,149	
5 h	— 0,393	— 0,143	
8 h	— 0,401	— 0,151	
24 h	— 0,392	— 0,142	
30 h	— 0,399	— 0,149	
48 h	— 0,348	— 0,098	

Ces chiffres montrent nettement que tout l'essai est sous la dépendance de la pureté de l'azote. L'équilibre ne s'établissant que lentement, il faut pouvoir maintenir un courant d'azote purifié pendant plusieurs jours, sans interruption, ce qui est difficilement réalisable, la colonne de cuivre devant être changée toutes les quatre heures.

Pour essayer de rendre l'activation plus rapide, nous avons voulu appliquer l'observation de SCHILDBACH¹⁶⁹⁾, qui a constaté que l'ébullition de l'électrolyte provoquait une mise en équilibre immédiate. Le nickel étant plongé dans le liquide, nous avons fait bouillir l'électrolyte pendant une minute, et dès refroidissement nous avons mesuré le potentiel. Nous constatons ainsi que l'effet de l'ébullition est absolument nul : le potentiel n'est pas modifié. La remarque de SCHILDBACH, exacte sans doute avec du nickel en poudre, ne l'est certainement pas avec le même métal massif.

3. — Mesures à l'abri de tous gaz.

La difficulté de maintenir un courant d'azote pur pendant un temps suffisant, nous a conduit à opérer en vase clos, à l'abri de tous gaz. Le problème se posait alors d'assurer le contact entre le métal et l'extérieur de l'appareil, jusqu'au potentiomètre. Nous l'avons résolu de deux manières, soit par fixation avec un fil de platine, soit par contact avec du mercure.

La *fixation par platine* ne présente pas de difficultés théoriques ou techniques : elle a été maintes fois appliquée, et en particulier par A. TRAVERS ¹⁾ qui a montré l'excellence de la méthode.

Une réserve sera cependant faite : la surface du platine doit être très petite par rapport à celle du métal. Il est connu, en effet, depuis longtemps que le contact avec un métal noble passive les métaux du groupe du fer (voir page 10). Il faut donc que la surface du métal dont on mesure le potentiel soit, par rapport à celle du platine, assez grande pour que la densité du courant produit par le couple platine-métal, reste nettement inférieure, dans tous les cas, à celle pouvant produire la passivité. C'est ainsi que nous avons pu observer au cours de ces essais un cas très net de passivité périodique, dans une expérience où le rapport entre les surfaces du platine et du nickel était de 1/3.

Nous retiendrons donc la nécessité de réduire, dans la plus large mesure possible la surface du platine.

Le *contact par mercure* peut aussi recevoir certaines objections. En particulier, la plupart des métaux étant plus ou moins solubles dans le mercure, on peut penser que l'activité électrochimique de ces solutions n'est pas identique à celles du métal. En fait, cette méthode a été employée avec succès par J. HEYROWSKY et B. SOUCEK ¹⁷⁶⁾ pour de la limaille de fer, puis par J. AUBERT ⁴⁴⁾ pour le fer, le nickel et quelques autres métaux. Nous l'avons nous-même appliquée au cuivre dont le potentiel est connu sans ambiguïté. Les valeurs suivantes ont été obtenues :

(électrolyte : sulfate de cuivre M/2)	
Cuivre sans métal intermédiaire :	$E_c = + 0,065$
Cuivre sur platine	: + 0,064
Cuivre sur mercure	: + 0,065

La concordance est donc très satisfaisante : nous avons seulement observé un établissement plus lent de l'équilibre lorsqu'on emploie le mercure. La méthode au mercure doit ainsi être considérée comme satisfaisante.

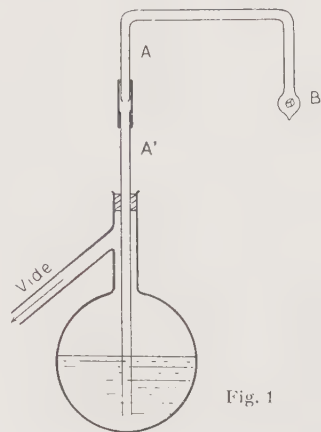
Nous avons pourtant pu montrer, et l'on en verra maints exemples dans la suite, que le mercure n'agit pas comme simple support, mais qu'il intervient dans l'activité électro-chimique elle-même de la pile : en présence du mercure la dépassivation, comme d'ailleurs la disparition des suractivités, est nettement plus rapide et conduit à des potentiels beaucoup plus voisins de celui du métal normal. Ce phénomène sera abondamment illustré dans la suite.

Notre *méthode de mesure* à l'abri de l'air est la suivante :

Un petit cube de nickel de 5 mm de côté, découpé dans une plaque et poli au papier émeri 0000, est introduit dans la boule d'un tube ayant la forme indiquée sur la

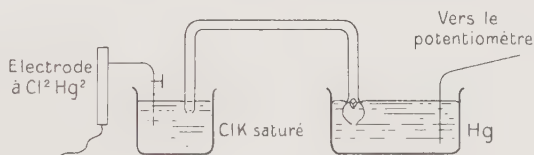
fig. 1, boule qui est ensuite fermée en pointe; l'autre extrémité de tube est alors fixée, par l'intermédiaire d'un caoutchouc à vide, au tube A' plongeant jusqu'au fond d'un ballon à distiller, contenant lui-même l'électrolyte. On fait le vide dans le ballon et on fait bouillir quelques minutes pour éliminer les gaz dissous. En cessant le vide, le liquide monte dans le tube et le remplit; s'il reste quelques petites bulles, on fait de nouveau le vide et on fait bouillir à la fois dans le ballon et dans la boule B : le tube se remplit alors intégralement.

Pour faire la mesure, on met l'extrémité A du tube dans un vase contenant une solution saturée de chlorure de potassium, dans lequel plonge d'autre part l'électrode de référence (fig. 2). L'extrémité contenant le métal est introduite dans un bain de mercure : on casse alors la pointe de la boule et le métal se trouve supporté par le mercure qui assure la liaison avec le potentiomètre. On commence aussitôt les mesures.



Lorsque le métal doit être fixé par du platine, on utilise simplement un tube droit, à l'extrémité supérieure duquel est soudé le fil qui retient l'échantillon. Le remplissage du tube se fait de la même manière, la partie inférieure étant fixée en A'.

Nous reproduisons, dans le tableau I ci-après, les résultats obtenus, l'électrolyte étant du sulfate de nickel pur de MERCK, en solution normale (moléculaire) avec un pH de 4,5. Ces deux essais sont reproductibles, tout au moins en ce qui concerne la valeur finale d'équilibre, la concordance entre des expériences successives étant meilleure dans



le cas des mesures sur mercure. Par contre le temps mis pour arriver à l'équilibre varie d'un essai à l'autre : il est toutefois toujours plus court avec le mercure.

Les conclusions suivantes sont possibles :

1° La dépassivation du nickel est extrêmement lente et ce n'est qu'après 7 à 8 jours qu'on parvient à une valeur à peu près stable : encore la stabilité est-elle médiocre, surtout lorsque le contact est assuré par du platine; cette lenteur a été signalée maintes fois antérieurement et nos résultats confirment qu'on ne peut pas espérer obtenir, dans ces conditions expérimentales, un chiffre certain.

2° Ces résultats mettent nettement en évidence le rôle activant du mercure :

les valeurs obtenues sont alors à peu près du même ordre que celles données par EULER, par SCHOCH et par SMITS (voir page 36) qui opéraient aussi sur du nickel massif; mais ils restent moins négatifs que la plupart des autres valeurs et nous ne pouvons pas avoir la certitude que l'action du mercure soit suffisante pour détruire toutes les influences passivantes antérieures.

TABLEAU 1

Temps	Sur mercure		Sur platine	
	Ec	Eh	Ec	Eh
0	— 0,266	— 0,02	— 0,277	— 0,03
1 h	— 0,350	— 0,085	— 0,321	— 0,07
24 h	— 0,395	— 0,145	— 0,338	— 0,09
2 j	— 0,418	— 0,17	— 0,337	— 0,09
3	— 0,426	— 0,175	— 0,339	— 0,09
4	— 0,433	— 0,185		
5	— 0,431	— 0,18	— 0,345	— 0,095
6	— 0,434	— 0,185	— 0,339	— 0,09
7			— 0,344	— 0,095
8	— 0,441	— 0,19	— 0,346	— 0,10
9	— 0,442	— 0,19	— 0,350	— 0,105
10	— 0,442	— 0,19	— 0,355	— 0,11
11	— 0,439	— 0,19	— 0,363	— 0,115
12	— 0,438	— 0,19	— 0,360	— 0,11
13			— 0,366	— 0,115
14	— 0,440	— 0,19	— 0,362	— 0,115
15	— 0,438	— 0,19	— 0,365	— 0,115
16	— 0,432	— 0,185		
17	— 0,433	— 0,185		

(Les potentiels Eh sont ramenés au demi-centivolt le plus proche.)

4. — Mesures après recuit dans des gaz inertes.

Nous nous proposons de détruire les altérations superficielles en traitant le métal à haute température en atmosphère inerte (azote) ou réductrice (hydrogène).

Le nickel, sous la même forme que dans les essais précédents, est mis dans un tube disposé comme il est indiqué dans la *fig. 3* ci-contre. Ce tube est chauffé dans un four électrique à résistance vers 550° tandis qu'y circule un courant d'azote ou d'hydrogène.

L'azote employé provenait de la distillation de l'air liquide. L'hydrogène était produit dans un appareil de Kipp, par action de l'acide sulfurique sur du zinc, ces deux gaz étant purifié par passage sur une colonne de tournure de cuivre chauffée vers 600°.

La durée du recuit est de 24 heures dans l'azote, et seulement de 8 heures dans l'hydrogène. Cette différence est basée sur le fait que l'azote ne peut avoir qu'une action physique lente (déplacement des gaz dissous ou occlus), tandis que l'hydrogène peut

réagir sur la surface du métal, en réduisant les oxydes éventuellement présents, action beaucoup plus rapide.

Après le recuit, on laisse refroidir sans interrompre le courant gazeux; on ferme le tube en l'étirant en B, puis on le courbe en A et on le remplit avec l'électrolyte suivant la technique précédemment décrite, en évitant tout contact avec l'air. Les mesures sont ensuite faites de la même manière.

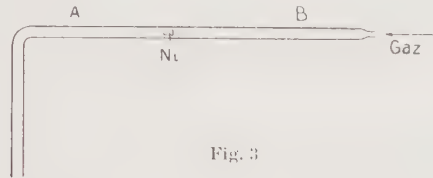


Fig. 3

Nous avons fait, en employant cette méthode, une série d'essais destinés à montrer l'influence de la nature de l'électrolyte et des différents traitements. Les résultats sont résumés dans le tableau 2 ci-après.

TABLEAU 2

N°	Traitement	Support	pH	Équil. après	Eh »	Obs.
1	sans recuit	mercure	6,2	14 j.	— 0,19	
2	—	—	4,5	7 j.	— 0,19	
3	—	—	2,6	12 j.	— 0,10	
4	—	—	1,4	7 j.	— 0,115	
5	—	—	0,2	10 j.	— 0,08	
6	—	platine	4,5	11 j.	— 0,11	
7	recuit azote	mercure	6,2	14 j.	— 0,215	
8	—	—	4,5	4 j.	— 0,22	
9	—	—	2,6	6 j.	— 0,16	
10	—	—	0,2	3 j.	— 0,085	
11	—	platine	6,2	5 j.	— 0 205	
12	—	—	4,5	4 j.	— 0,23	
13	—	—	2,6	2 j.	— 0,16	
14	—	—	0,2	2 j.	— 0,10	
15	recuit hydrog.	mercure	4,5	6 j.	— 0,20	
16	—	platine	4 5	6 j.	— 0,32	
17	—	—	4,5	3 j.	— 0,32	(1)
18	—	—	4,5	1 j.	— 0,32	(2)

(1) Fil de nickel Poulenc.

(2) Fil de nickel Merck.

Dans presque tous les cas, nous constatons que l'équilibre s'établit encore lentement, mais les chiffres auxquels on aboutit varient beaucoup suivant le traitement qu'on a fait subir au métal.

On peut retenir les conclusions suivantes :

1° *Influence de l'acidité.* — A partir d'une acidité assez faible, les potentiels deviennent nettement moins négatifs; ils sont en outre beaucoup moins stables et ne sont déterminés qu'à un ou deux centivolts près.

2° *Influence du support.* — Comme nous l'avons déjà noté, lorsque le métal n'a pas subi de traitement, le mercure conduit à des valeurs nettement plus négatives et qui paraissent se rapprocher davantage du potentiel électrolytique vrai du métal.

— Après recuit dans l'azote, le support n'a plus d'influence : il y a concordance entre les valeurs obtenues sur mercure ou sur platine, toutes autres conditions égales.

— Après recuit dans l'hydrogène, on obtient au contraire des valeurs beaucoup moins nobles avec le platine : tout se passe comme si le mercure faisait cesser les états anormaux provenant des altérations superficielles, par l'oxygène comme par l'hydrogène.

3° *Influence du recuit.* — Recuit dans l'azote : on observe une concordance, une stabilité et une reproductibilité bien meilleures et les valeurs trouvées sont un peu plus négatives. Il semble que le traitement par l'azote fasse cesser ou diminue la passivité due au séjour dans l'air.

— Recuit dans l'hydrogène : on n'observe pas d'écarts sensibles lorsque le nickel est supporté par le mercure, qu'il ait été traité ou non; mais la valeur devient considérablement négative lorsque le métal est fixé par du platine : l'équilibre est alors atteint plus rapidement, les valeurs sont bien stables et particulièrement reproductibles, même avec des métaux de différentes origines. Le chiffre obtenu (— 0,32) est de l'ordre de celui trouvé par SCHWEITZER avec de la poudre de nickel en atmosphère d'hydrogène.

Mais tous ces résultats doivent être considérés comme très approximatifs. Ils sont en effet faussés par la diffusion du chlorure de potassium dans l'électrolyte. Pour que l'équilibre s'établisse sûrement, les essais doivent être poursuivis assez longtemps : le chlorure de potassium de vase intermédiaire a ainsi le temps de diffuser le long du tube. Non seulement, il peut agir par lui-même sur le potentiel du métal (nous avons signalé plus haut l'influence activante des ions Cl^-), mais il forme avec le sulfate de nickel un sel double peu soluble (sulfate double de nickel et potassium) qui se dépose et modifie la concentration de l'électrolyte. C'est ainsi que dans un des essais ci-dessus, la concentration n'était plus à la fin de l'expérience que 0,17 *n*. Il est donc indispensable de s'opposer à cette diffusion du chlorure de potassium, qui d'ailleurs risque en outre d'amener de l'oxygène dissous au contact du nickel.

D'un autre côté, lors des recuits dans l'azote, nous retrouvons les mêmes difficultés qu'antérieurement pour la purification de ce gaz : il reste presque toujours, après, passage sur le cuivre, des traces d'oxygène suffisantes pour ternir le métal, ce qui peut agir sur son potentiel. Nous avons été ainsi conduit à envisager des recuits dans le vide, l'action du vide à haute température devant aboutir, mieux encore que celle de l'azote, à l'élimination des gaz occlus ou dissous.

Ces deux observations, ainsi que tous les résultats d'ordre qualitatif que nous avons obtenus dans ces essais préliminaires, nous ont conduit à la technique définitive des expériences, que nous allons maintenant décrire.

LE POTENTIEL NORMAL DU NICKEL

Détermination - Influence des traitements

Matériaux et produits.

Du *nickel* de différentes origines a été utilisé :

A. — Petits cubes de 5 millimètres de côté, découpés dans une anode du commerce à 99,35 % de nickel (principales impuretés : fer (0,23) et manganèse (0,19)). Les échantillons ainsi préparés étaient polis au papier émeri (grosseurs décroissantes jusqu'à 0000), puis lavés à l'éther : on les laissait alors sécher à l'air et, dès ce moment, ils n'étaient plus touchés qu'avec des pinces pour éviter toute souillure par des matières grasses. Ce métal est désigné par la suite comme : *nickel-plaque*.

B. — Nickel électrolytique en petits grains, préparé suivant la technique indiquée par HARING et VAN DEN BOSCHE ¹⁷⁴⁾ : électrolyse à haute densité de courant, technique employée antérieurement par LEWIS et LACEY ¹⁷⁷⁾ pour le cuivre, par LEWIS ¹⁷⁸⁾ pour l'argent.

Une solution contenant par litre :

280 gr. sulfate de nickel crist. pur de Merck
45 gr. sulfate d'ammonium crist.
15 gr. acide borique,

est électrolysée avec une intensité de 3 ampères, la cathode étant un fil de platine de 2/10 mm de diamètre plongeant de 30 mm et l'anode étant un cylindre en toile de platine (on utilisait une électrode de HOLLARD). L'anode est recouverte de nickel par électrolyse d'une solution ammoniacale de sulfate de nickel et de sulfate d'ammonium pure. Elle fonctionne ainsi comme anode soluble et maintient à peu près constante la concentration en nickel de l'électrolyte. La densité de courant à la cathode est dans ces conditions de 16 ampères par cm² : le nickel se dépose alors en petites aiguilles non adhérentes, s'agglomérant en grains d'une grosseur moyenne de quelques dixièmes de mm qui se détachent du fil de platine par léger frottement d'une baguette de verre. Le métal ainsi recueilli est soigneusement lavé à l'eau distillée bouillante puis on le laisse sécher à l'air. Il se présente alors en petits grains grisâtres, plus ou moins foncés, avec parfois des reflets irisés. Ce métal est désigné dans la suite comme *nickel électrolytique*.

Dans quelques essais, ce métal a été transvasé dans le vase d'électrode sans avoir subi le contact de l'air, après une simple ébullition dans une solution de sulfate de nickel. Ces essais sont spécialement référencés : *nickel électrolytique non aéré*.

C. — Nickel réduit par l'hydrogène, puriss., exempt de cobalt, de Merck. Il se présente en poudre gris foncé. Nous le désignons par la suite comme *nickel réduit*.

D. — Accessoirement, quelques essais ont été faits avec :

1° Du nickel réduit préparé dans le vase d'électrode, à partir d'oxyde pur traité par l'hydrogène vers 500°, et mis dans l'électrolyte sans contact intermédiaire avec l'air (*nickel réduit non aéré*).

2° Du *fil de nickel de Poulenc* (diamètre 0,5 mm).

3° Du *fil de nickel de Merck* (diamètre 1 mm).

Ces fils de nickel ne subissaient aucune préparation préliminaire.

L'électrolyte était une solution normale de sulfate de nickel crist. à $7 \text{ H}^2 \text{ O}$, puriss. de Merck (280 g par litre). Les déterminations n'étant faites qu'à un centivolt près, nous ne nous sommes pas attaché à connaître le titre absolument exact de cette solution, une variation de 1 à 10 de la concentration ne produisant d'après la loi de NERNST qu'une variation de 3 centivolts.

La solution obtenue par dissolution directe du sulfate n'était jamais absolument neutre : son *pH*, mesuré par la méthode à la quinhydrone, variait de 4,5 à 5,5. Pour obtenir une solution aussi neutre que possible, nous l'avons fait bouillir avec un petit excès d'hydrate de nickel, obtenu lui-même en traitant une solution de sulfate par une quantité de soude caustique insuffisante pour précipiter la totalité du nickel. Cet hydrate était lavé par décantation jusqu'à élimination de l'excès de sulfate. Après ébullition au contact de l'hydrate, la solution était refroidie, rétablie à son volume primitif puis filtrée. Elle avait alors un *pH* constant, égal à 6,6 ce qui paraît être le point neutre d'une solution de sulfate de nickel, ou tout au moins le *pH* le plus élevé pour lequel des ions Ni^{++} peuvent exister en solution à cette concentration.

Le mercure était lavé par écoulement à travers une solution acide de nitrate mercurieux, puis distillé deux fois dans le vide.

Mesure des potentiels.

Ces mesures étaient faites par la méthode d'opposition, avec un potentiomètre de Chauvin et Arnoux, l'instrument de zéro étant un galvanomètre. L'exactitude de ce potentiomètre fut contrôlée en même temps que celle de l'électrode de référence.

Celle-ci était une électrode au calomel à chlorure de potassium saturé préparé de la manière classique. On vérifie son exactitude par rapport à une électrode à hydrogène contenant une solution de *pH* connu, en l'espèce la solution de Micaelis (acide acétique et soude, *pH* = 4,616) : on a trouvé un *pH* de 4,614 coïncidant presque parfaitement avec la valeur théorique, ce qui confirme à la fois l'exactitude de l'électrode de référence et celle du potentiomètre. La même vérification faite pour une électrode à quinhydrone avec la solution de Veibel (chlorure de potassium et acide chlorhydrique, *pH* = 2,04) a conduit à une concordance aussi parfaite.

L'électrode de référence fut par la suite vérifiée périodiquement de la même manière : son potentiel a toujours été trouvé égal à la valeur théorique à un millivolt près.

Appareil.

Le vase servant d'électrode pour le nickel était un tube ayant la forme de la *fig. 4*, portant à la partie supérieure une partie rodée (rodage standard n° 1 extérieur Pyrex), latéralement un tube recourbé à robinet et, à la partie inférieure, qui est fermée, un fil de platine dépassant à l'intérieur de quelques millimètres et à l'extérieur de 1 à 3 cm. Le diamètre de ce fil ne doit pas dépasser 2 à 3 dixièmes de mm, des fils plus gros ne donnant pas avec le verre Pyrex, une soudure assez étanche pour résister au vide.

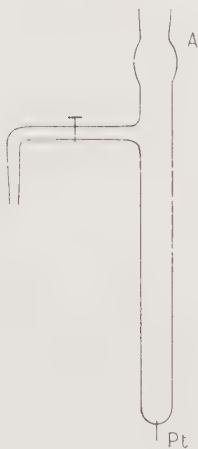


Fig. 4

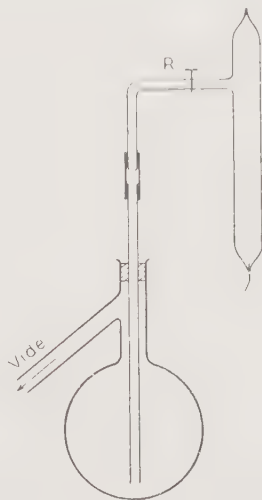


Fig. 5

Le nickel introduit dans ce tube était en contact soit directement avec le platine soit avec la surface de quelques grammes de mercure, en contact lui-même avec le platine : ainsi était assurée la liaison entre le métal et le potentiomètre.

L'extrémité du tube recourbé plongeait, pendant, les mesures dans un vase contenant une solution saturée de chlorure de potassium, en contact elle-même avec l'électrode de référence.

Certains de ces tubes, destinés à des essais sans recuit, ne comportaient pas de rodage à la partie supérieure : celle-ci était simplement étirée et fermée à la lampe, après introduction de l'échantillon.

Mode opératoire.

1° *Essais sans recuit.* — L'échantillon de nickel préparé comme il a été dit plus haut étant introduit dans le tube (avec s'il y a lieu, quelques grammes de mercure) la partie supérieure est étirée et fermée. L'extrémité du tube latéral est alors reliée par un morceau de caoutchouc à vide à un tube plongeant jusqu'au fond du ballon à distiller qui contient l'électrolyte (*fig. 5*). Celui-ci est en communication avec une trompe à eau faisant le vide dans l'ensemble de l'appareil.

Le vide étant fait, on porte le liquide à l'ébullition pendant quelques minutes pour chasser la presque totalité des gaz dissous. En cessant le vide, le liquide monte et remplit

le tube; il reste en général une bulle d'air plus ou moins grosse : on l'élimine en reliant de nouveau à la trompe. L'ébullition de l'électrolyte resté dans le tube permet de chasser les dernières traces d'air, entraînées avec la vapeur d'eau. En cessant le vide, le tube se remplit cette fois totalement avec un électrolyte que nous pouvons considérer comme pratiquement dégazé.

La température du liquide étant un peu supérieure à l'ambiante, nous laissons l'électrode au repos une demi-heure pour que l'équilibre thermique s'établisse, puis nous la transportons sur un support spécial. Le tube à robinet plonge alors dans un vase

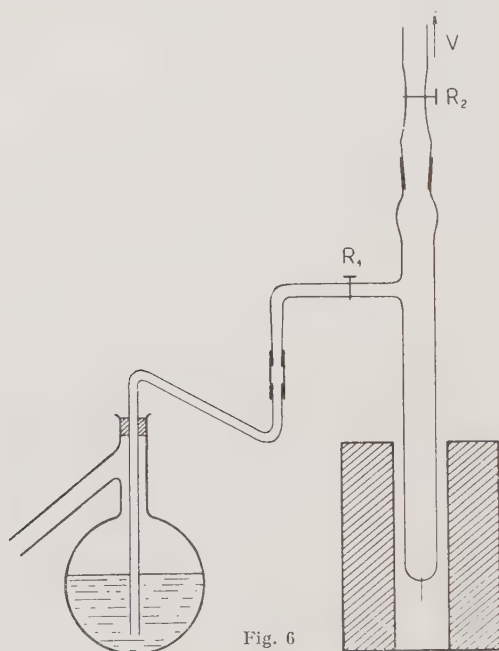


Fig. 6

contenant une solution saturée de chlorure de potassium, dans laquelle plonge également l'extrémité de l'électrode de référence. Le fil de platine extérieur est relié d'autre part au potentiomètre.

On commence alors les mesures de potentiel, qui sont faites toutes les 24 heures pendant une vingtaine de jours, le robinet R n'étant ouvert qu'au moment des mesures. La diffusion du chlorure dans l'électrolyte est ainsi réduite au minimum : après 20 jours nous avons pourtant trouvé dans le sulfate de nickel des quantités de ce sel de l'ordre de deux grammes par litre.

Tous ces essais sans recuit sont référencés : S R

2° *Essais avec recuit dans le vide.* — La partie supérieure rodée du tube électrode est reliée (*fig. 6*) par un tube à robinet portant à la partie inférieure le rodage correspondant, à une source de vide V (trompe à vapeur de mercure de Weiss, reliée elle-même à une trompe à eau fournissant le vide primaire). ⁺⁾

⁺⁾ La trompe à eau employée pour les premiers essais a été remplacée par la suite par une pompe rotative à huile qui améliorait notablement le vide.

Le robinet R^1 est alors fermé et paraffiné, R^2 étant ouvert : un très bon vide est fait ainsi dans le tube contenant le métal. Celui-ci est introduit dans un four électrique à résistance, dont la température est réglable par un rhéostat. Le tube latéral est relié, comme dans les essais sans recuit, au ballon contenant l'électrolyte, ballon en relation directe avec la trompe à eau.

Le vide étant fait dans l'ensemble de l'appareil, on ferme le circuit du four : on continue le chauffage pendant une heure à partir du moment où est atteinte la température désirée. Sauf indication contraire cette température a été dans tous ces essais de $500^\circ \pm 10^\circ$. Au-dessus le verre devient extrêmement poreux et perméable aux gaz, si bien qu'il n'est plus possible d'y maintenir un vide suffisant, avant même d'atteindre le point où il devient déformable.

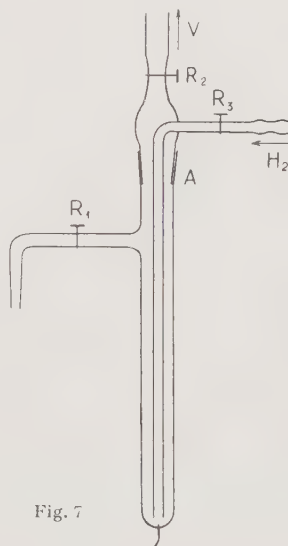
Une fois le recuit terminé, on sort le four et laisse refroidir le tube. On le remplit ensuite d'électrolyte suivant la technique déjà décrite; après repos d'une demi-heure pour laisser s'établir l'équilibre avec la température ambiante, on remplace le tube à robinet par un bouchon, soigneusement paraffiné pour éviter tout contact avec l'air, et on commence les mesures.

Cette technique des recuits dans le vide, tout en étant assez simple, présente quelques difficultés provenant de la nécessité d'avoir un ensemble parfaitement étanche : la présence d'un rodage de deux robinets et d'une soudure platine-verre Pyrex, souvent imparfaite, rend parfois l'étanchéité précaire, ce qui se traduit par un ternissement ou même un noircissement du métal. Il faut donc veiller à avoir des joints parfaits; les meilleurs résultats dans ce sens nous ont été donnés par la picéine : lorsque les joints sont faits avec soins, ils restent alors bien étanches, mais l'inconvénient capital est que ces joints ne deviennent mobiles qu'à chaud; c'est ainsi que pour tourner les robinets il faut, au préalable, les chauffer assez fortement, ce qui ne va pas sans de nombreux succès. Un mélange en proportions convenables de vaseline, lanoline et picéine nous a donné des résultats satisfaisants sans présenter ce dernier inconvénient.

Tous ces essais de recuit dans le vide sont référencés R V.

3^e Essais avec recuit dans l'hydrogène. — Le tube d'électrode est le même que dans le cas précédent, mais le tube à rodage et robinet R^2 , qui relie à la trompe à vide, comporte cette fois un tube d'arrivée d'hydrogène, fermé par un robinet R^3 et plongeant jusqu'au fond de l'électrode où il arrive presque au contact de l'échantillon (*fig. 7*).

L'hydrogène est produit par action de l'acide sulfurique sur le zinc; il est purifié par passage sur une colonne de cuivre chauffée vers 600° , puis successivement dans des laveurs à permanganate, hydrate manganoux, acide sulfurique concentré et enfin sur de la chaux sodée et sur du chlorure de calcium desséché. Nous avons constaté en effet



lors des premiers essais que les gaz ayant circulé sur le cuivre noircissait encore un papier à l'acétate de plomb et réduisait le permanganate.

Comme dans le cas précédent, on chauffe l'échantillon dans un four électrique vers 500°, température jugée suffisante pour réduire tous les oxydes de nickel éventuels, et pour éviter la formation de métal pyrophorique, qui ne pourrait évidemment pas être considéré comme un état normal. Après recuit on sort le four et on termine l'opération comme dans les essais précédents.

Ces essais avec recuit dans l'hydrogène sont référencés R H.

4° *Essais avec recuit dans l'hydrogène puis dans le vide.* — Ces essais sont la combinaison des deux techniques précédentes. Après le recuit en courant d'hydrogène, on fait le vide dans l'ensemble de l'appareil en reliant le robinet R² à la trompe. On continue et termine alors l'opération comme dans le cas des recuits dans le vide.

Les mêmes difficultés se présentent, aggravées par la complication plus grande de l'appareil.

On remarquera que dans ce double recuit, l'oxygène dissous ou combiné est d'abord déplacé ou réduit par l'hydrogène et qu'ensuite l'excès de ce dernier gaz, occlus à la surface du métal, est à son tour éliminé par le vide. On a donc toutes chances d'avoir le métal dans un état absolument normal, sans souillure superficielle.

Ces essais avec recuit dans l'hydrogène puis dans le vide sont référencés R H V.

Résultats des mesures.

1° *Essais sans recuit.* — Les résultats sont reproduits dans les tableaux 3 et 4 ci-après.

Dans le tableau 3 sont rassemblés les chiffres obtenus avec du nickel massif de diverses origines. Nous remarquerons en premier lieu la très bonne concordance obtenue lors des mesures sur mercure : aussi bien avec des échantillons extraits d'une plaque du commerce qu'avec des fils d'origines très différentes, le potentiel s'établit, après un temps variable, à une valeur comprise entre $-0,205$ et $-0,210$, définie pour chaque échantillon à 2 à 3 millivolts près. Ces essais sont parfaitement reproductibles, sinon pour la marche même du potentiel, du moins pour la valeur d'équilibre qui s'obtient en des temps variant de 5 à 10 jours.

Par contre, lorsque le métal est fixé par du platine, les chiffres obtenus sont nettement moins négatifs et très différents suivant l'origine du métal : ils varient de $-0,155$ à $-0,19$ et sont reproductibles pour un nickel déterminé.

Ces essais confirment l'influence très nette du mercure, qui, comme nous l'avons déjà signalé, paraît faire disparaître, au moins partiellement, l'action ennoblissante de l'air.

Dans le tableau 4 sont rassemblés les essais sur métal pulvérulent, électrolytique ou réduit.

Nous classerons immédiatement à part les résultats obtenus avec le nickel électrolytique non aéré. Par sa préparation même ce métal est gorgé d'hydrogène sous une

forme particulièrement active (voir à ce sujet, les expériences d'activation citées page 17) : ceci se traduit par un potentiel extrêmement négatif, qui, dans le cas de la fixation par platine est précisément égal au potentiel d'une électrode d'hydrogène dans le même électrolyte : celui-ci est en effet égal à $-0,37$ dans un électrolyte de $pH = 6,6$ alors que nous trouvons $-0,365$.

TABLEAU 3

Essai n°	SR 1	SR 2	SR 3	SR 4	SR 5	SR 6	SR 13	SR 14
Nature du métal	nickel plaque				fil Merck		fil Poulenc	
Contact établi par	Hg	Pt	Hg	Pt	Hg	Pt	Hg	Pt
Temps :								
0	0	— 0,055	— 0,075	— 0,015	— 0,13	— 0,05	— 0,08	— 0,075
1 jour	— 0,19	— 0,16	— 0,17	— 0,06	— 0,18	— 0,14	— 0,185	— 0,135
2 —	— 0,195	— 0,17	— 0,18	— 0,08	— 0,195	— 0,155	— 0,19	— 0,155
3 —	— 0,205	— 0,175	— 0,18	— 0,10	— 0,205	— 0,165	— 0,205	— 0,165
5 —	— 0,205	— 0,165	— 0,19	— 0,11	— 0,205	— 0,17	— 0,205	— 0,17
5 —	— 0,205	— 0,16	— 0,19	— 0,12		— 0,165	— 0,21	— 0,17
6 —			— 0,195	— 0,14	— 0,20	— 0,165	— 0,205	— 0,175
7 —	— 0,205	— 0,16	— 0,20	— 0,14	— 0,20	— 0,165	— 0,21	— 0,18
8 —	— 0,205	— 0,16	— 0,205		— 0,205	— 0,17	— 0,21	— 0,18
9 —	— 0,205	— 0,155			— 0,205	— 0,17		
10 —	— 0,21	— 0,155			— 0,21	— 0,175	— 0,21	— 0,18
11 —	— 0,205	— 0,155		— 0,15	— 0,21		— 0,21	— 0,18
12 —	— 0,21	— 0,155	— 0,215	— 0,15		— 0,17	— 0,21	— 0,185
13 —	— 0,205	— 0,155	— 0,215	— 0,145	— 0,205	— 0,17	— 0,21	— 0,185
14 —	— 0,21	— 0,155	— 0,21	— 0,15	— 0,205	— 0,17	— 0,21	
15 —	— 0,21	— 0,155	— 0,215	— 0,15	— 0,20	— 0,165	— 0,21	— 0,185
16 —			— 0,21	— 0,155		— 0,165	— 0,21	— 0,185
17 —			— 0,21	— 0,155	— 0,205		— 0,21	— 0,185
18 —			— 0,21	— 0,15	— 0,205		— 0,21	— 0,19
19 —	— 0,21	— 0,155	— 0,21	— 0,15	— 0,205	— 0,165	— 0,21	— 0,19
20 —	— 0,205	— 0,15	— 0,21	— 0,15	— 0,205	— 0,165	— 0,21	— 0,19
Moyenne après équilibre	— 0,208	— 0,157	— 0,210	— 0,155	— 0,205	— 0,170	— 0,210	— 0,190

Avec le mercure, on trouve une valeur nettement moins négative : il semble, ici aussi, que le mercure a pour effet de rapprocher le métal de son état d'équilibre. Nous noterons en outre que les potentiels ne sont pas parfaitement stables : ils tendent très lentement vers des valeurs moins négatives, à raison d'environ un demi-centivolt en 10 jours; ceci doit correspondre à une très lente diffusion de l'hydrogène hors du métal, ou à sa transformation en une forme moins active,

Lorsque ce nickel électrolytique a séjourné à l'air (essais SR 43 et 44), les potentiels deviennent moins négatifs : l'oxygène doit agir sur l'hydrogène occlus, soit par simple déplacement d'équilibre, soit par combinaison. La différence devient bien moindre entre les valeurs obtenues sur mercure et sur platine, qui restent l'une et l'autre plus négatives que celles obtenues avec le métal massif.

TABLEAU 4

Essai n°	SR 22	SR 23	SR 43	SR 44	SR 71	SR 72	SR 49	SR 50
Nature du métal	Électrolyt. non aéré		Électrolyt.		Réduit non aéré		Réduit	
Contact établi par	Hg	Pt	Hg	Pt	Hg	Pt	Hg	Pt
Temps :								
0	— 0,25	— 0,27	— 0,12	— 0,16	— 0,30	— 0,30	— 0,155	— 0,15
1 h	— 0,345	— 0,33						
1 jour	— 0,305	— 0,36	— 0,21	— 0,205		— 0,255	— 0,195	— 0,17
2 —	— 0,30	— 0,355	— 0,21	— 0,215	— 0,26	— 0,265	— 0,21	— 0,185
3 —	— 0,30	— 0,365	— 0,215	— 0,22	— 0,26	— 0,265	— 0,22	— 0,20
4 —	— 0,30	— 0,365	— 0,22		— 0,265	— 0,26	— 0,225	— 0,20
5 —	— 0,29	— 0,37		— 0,225	— 0,26	— 0,25	— 0,23	— 0,205
6 —	— 0,30	— 0,37	— 0,225	— 0,225	— 0,26		— 0,235	— 0,205
7 —	— 0,29	— 0,37	— 0,225	— 0,23	— 0,255	— 0,255	— 0,235	— 0,21
8 —			— 0,225	— 0,23		— 0,255	— 0,24	— 0,22
9 —			— 0,225	— 0,23	— 0,255	— 0,25	— 0,24	— 0,22
10 —			— 0,225	— 0,23	— 0,255	— 0,25		
11 —	— 0,29	— 0,37	— 0,23	— 0,23	— 0,255			
12 —	— 0,29	— 0,37	— 0,235	— 0,255	— 0,235			
13 —			— 0,235	— 0,235			— 0,24	— 0,23
14 —	— 0,29	— 0,365	— 0,235	— 0,235	— 0,255	— 0,245	— 0,245	— 0,235
15 —	— 0,29	— 0,365	— 0,235	— 0,235		— 0,24	— 0,245	— 0,235
16 —			— 0,235	— 0,235	— 0,255	— 0,235		
17 —			— 0,235	— 0,24	— 0,255	— 0,235		
18 —	— 0,29	— 0,365			— 0,255	— 0,235	— 0,245	— 0,24
19 —	— 0,285	— 0,365	— 0,235	— 0,24	— 0,255	— 0,235	— 0,245	— 0,24
Moyenne } après équilibre	— 0,29	— 0,365	— 0,235	— 0,24	— 0,255	?	— 0,25	— 0,24

Avec le métal réduit par l'hydrogène, donc chargé de ce gaz, mais sous une forme moléculaire, les valeurs d'équilibre sont sensiblement les mêmes que le métal ait été aéré ou non. Mais il est très intéressant de comparer la marche du potentiel, qui dans un cas part de valeurs plus négatives pour se relever lentement à mesure que l'hydrogène est déplacé par l'électrolyte et qui, dans l'autre cas, part au contraire de valeurs moins négatives, comme cela a été constaté avec tous les métaux ayant subi l'action de l'air. L'équilibre s'établit dans tous les cas très lentement et tend vers une valeur de — 0,24,

que l'on retrouve avec le nickel électrolytique aéré et avec le nickel réduit aéré ou non, sans que le mercure ait ici une influence sensible.

Sans pouvoir nous conduire à la connaissance du potentiel vrai du nickel, ces essais sans recuit nous ont permis de mettre en évidence les phénomènes suivants :

1^o Comme il est bien connu, l'air exerce une action ennoblissante que le mercure fait au moins partiellement disparaître : c'est un des aspects de la passivité. Nous remarquerons qu'en dehors même de l'action du mercure, cette passivité s'atténue lentement par la seule action de l'électrolyte, comme cela a été maintes fois observé antérieurement. Mais avec le nickel, cette activation a ceci de particulier qu'elle n'est que partielle et ne conduit pas le métal à son état d'équilibre. Il faut l'intervention du mercure pour obtenir, avec le métal massif, une valeur uniforme et reproductible, que nous trouvons égale à $-0,21$, mais qui n'est peut-être pas encore le véritable potentiel du métal débarrassé de toute altération superficielle.

2^o A l'inverse de l'oxygène, l'hydrogène produit une suractivation du métal qui peut aller jusqu'à la formation d'une électrode d'hydrogène. En dehors même de ce cas extrême, les potentiels sont nettement plus négatifs, surtout au moment de l'immersion du métal, puis tendent à se relever en s'approchant d'une valeur assez mal définie, de l'ordre de $-0,24$. Nous retrouvons ici la différence de $0,03$ volt, signalée à différentes reprises entre les potentiels des métaux (nickel, cobalt ou fer) compact ou pulvérulent. (T. H. RICHARDS et G. E. BEHR ¹⁷⁹), E. P. SCHOCH ¹⁶⁸), A. SCHWEITZER ¹⁶⁶), R. SCHILDBACH ¹⁶⁹).

Dans le cas du métal suractivé par traitement cathodique, on trouve avec le platine le potentiel de l'électrode d'hydrogène; le mercure agit au contraire en rapprochant le métal de son état d'équilibre : l'action est donc la même que lorsque l'altération de la surface est due à l'oxygène.

3^o Il n'est pas certain que l'on obtienne de cette façon le potentiel électrolytique vrai du métal. La mesure est sous la dépendance étroite des contacts que le nickel a pu avoir avec l'oxygène ou l'hydrogène et il n'est pas sûr que cette influence disparaisse entièrement par l'action de l'électrolyte, ni même par celle du mercure. Il devient ainsi évident qu'il faut traiter le métal de manière à faire disparaître cette action, ce que nous chercherons à obtenir par élimination des gaz occlus ou combinés à la surface du métal.

2^o *Essais avec recuit dans le vide.* — Les résultats sont rassemblés dans le tableau 5 ci-après.

Nous avons décrit plus haut la technique de ce recuit. Notre but est d'éliminer les gaz simplement occlus ou dissous, tout en conservant les gaz combinés : c'est ainsi qu'une couche d'oxyde de nickel restera inaltérée, tout au moins chimiquement.⁺⁾ Par contre, dans l'hypothèse où le gaz fixé à la surface et modifiant le potentiel comme nous l'avons constaté, est seulement dissous mais non combiné, nous devons avoir après un tel recuit, un métal superficiellement pur, donnant le potentiel normal.

L'examen des résultats montre que ce but est partiellement atteint.

+) Il est possible en effet que se produisent des modifications physiques d'une couche éventuelle d'oxyde, tel que changement dans la structure ou dans la dimension des pores. En particulier, une telle variation des pores pourra entraîner d'après la théorie de W. J. MULLER, des modifications dans le potentiel.

Nous trouvons des chiffres parfaitement concordants avec les nickels électrolytique ou réduit, quel que soit le support, ou avec le nickel massif sur mercure. Cette valeur de — 0,225 doit être proche du potentiel vrai du nickel dans la solution normale de son sulfate. Seul le potentiel du nickel massif fixé par du platine s'écarte un peu de cette valeur, tout en étant nettement plus négatif qu'avant recuit.

TABLEAU 5

Essai n°	RV 10	RV 16	RV 12	RV 18	RV 13	RV 14
Nature du métal	Nickel plaque		Électrolytique		Réduit	
Contact établi par	Hg	Pt	Hg	Pt	Hg	Pt
temps : 0	— 0,10	— 0,065	— 0,165	— 0,19	— 0,145	— 0,10
1 jour	— 0,19	— 0,135	— 0,185	— 0,195	— 0,20	— 0,165
2 —	— 0,19	— 0,15	— 0,19	— 0,19	— 0,205	— 0,21
3 —	— 0,195	— 0,17	— 0,20	— 0,215	— 0,21	— 0,215
4 —		— 0,18		— 0,22	— 0,21	— 0,215
5 —	— 0,20	— 0,18	— 0,21	— 0,215	— 0,21	— 0,215
6 —		— 0,185	— 0,21	— 0,22	— 0,21	— 0,215
7 —	— 0,22	— 0,19	— 0,22	— 0,22	— 0,21	— 0,215
8 —	— 0,21	— 0,20	— 0,225	— 0,22	— 0,215	— 0,225
9 —	— 0,21		— 0,225	— 0,225	— 0,215	— 0,22
10 —	— 0,215	— 0,195	— 0,225	— 0,225	— 0,215	— 0,225
11 —	— 0,22	— 0,195		— 0,225	— 0,22	
12 —	— 0,22	— 0,295	— 0,23			— 0,225
13 —		— 0,20	— 0,23	— 0,225	— 0,22	— 0,225
14 —	— 0,225	— 0,205	— 0,23	— 0,225	— 0,225	— 0,225
15 —	— 0,225	— 0,205	— 0,23	— 0,225	— 0,225	— 0,225
16 —		— 0,20	— 0,23	— 0,225	— 0,225	— 0,225
17 —	— 0,225	— 0,20	— 0,23	— 0,225	— 0,225	
18 —	— 0,225	— 0,205			— 0,225	
19 —	— 0,225	— 0,203	— 0,23			
20 —	— 0,225	— 0,205	— 0,23		— 0,225	
moyenne après équilibre	— 0,225	— 0,205	— 0,23	— 0,225	— 0,225	— 0,225

L'influence du traitement dans le vide est donc certaine : il a fait disparaître la suractivation provoquée par l'hydrogène, mais par contre, l'élimination de l'oxygène apparaît moins complète, puisqu'il faut encore l'action du mercure pour faire disparaître tout résidu de passivation ; le potentiel initial est toujours relativement noble, et le temps mis pour parvenir à une valeur d'équilibre est à peine moins long que dans les essais sans recuit : ce temps est d'ailleurs variable d'un essai à l'autre, et seule la valeur finale est reproductible.

Ces résultats ne confirment que partiellement l'hypothèse d'une dissolution superficielle d'oxygène, mais ils sont aussi difficilement explicables dans le cas où l'on

suppose une couche d'oxyde : il faudrait alors que dans la majorité des cas cet oxyde soit détruit par la simple action du vide, à moins d'imaginer une modification de sa structure correspondant à la mise à nu d'une assez grande partie de la surface métallique et permettant ainsi l'établissement du potentiel normal.

3^e Essais avec recuit dans l'hydrogène puis dans le vide. — Les résultats sont rassemblés dans le tableau 6 ci-après.

TABLEAU 6

Essai n°	RIIV 7	RIIV 19	RIIV 27	RHV 10	RHV 13	RHV 11
Nature du métal	Nickel plaque		Électrolytique		Réduit	
Contact établi par	Hg	Pt	Hg	Pt	Hg	Pt
temps : 0	— 0,16	— 0,15	— 0,20	— 0,175	— 0,175	— 0,09
1 jour	— 0,18	— 0,18	— 0,20	— 0,225	— 0,23	
2 —	— 0,195	— 0,18	— 0,215	— 0,23	— 0,235	— 0,165
3 —	— 0,195	— 0,19	— 0,215	— 0,23	— 0,23	— 0,20
4 —	— 0,205	— 0,195	— 0,215	— 0,23	— 0,23	— 0,19
5 —	— 0,21	— 0,20	— 0,22	— 0,23		— 0,19
6 —	— 0,215		— 0,22	— 0,23	— 0,23	— 0,195
7 —	— 0,215	— 0,205	— 0,22	— 0,225	— 0,23	— 0,205
8 —		— 0,215		— 0,23	— 0,225	
9 —	— 0,225	— 0,22	— 0,22	— 0,225	— 0,225	— 0,21
10 —	— 0,225	— 0,22	— 0,22		— 0,225	— 0,22
11 —		— 0,22	— 0,225	— 0,22	— 0,23	— 0,22
12 —	— 0,225	— 0,22	— 0,225	— 0,22		— 0,225
13 —			— 0,225	— 0,225	— 0,23	— 0,225
14 —	— 0,225	— 0,22	— 0,225	— 0,225	— 0,225	— 0,23
15 —		— 0,225		— 0,225	— 0,225	
16 —	— 0,225	— 0,22	— 0,225	— 0,23	— 0,225	— 0,23
17 —	— 0,225			— 0,23	— 0,225	— 0,225
18 —		— 0,225	— 0,225	— 0,23	— 0,225	— 0,225
19 —		— 0,225				— 0,22
20 —		— 0,225	— 0,225		— 0,23	— 0,23
moyenne après équilibre.	— 0,225	— 0,225	— 0,225	— 0,23	— 0,23	— 0,225

Le but de ce traitement est de réduire tous les composés oxygénés pouvant s'être formés à la surface du métal par contact de l'air, puis d'éliminer par le vide l'hydrogène fixé pendant la réduction. Nous devons avoir ainsi une surface absolument pure de tous gaz, quelle que soit la façon dont ils étaient fixés, et pouvoir obtenir le potentiel vrai du métal.

Comme le montrent les chiffres du tableau 6, les résultats sont en fait parfaitement concordants, quelle que soit l'origine du métal et aussi bien sur mercure qu'avec la

fixation platine. Nous retrouvons la valeur de $-0,225$ à $-0,23$, déjà obtenue après de simples recuits dans le vide.

Par suite de cette concordance, nous pouvons admettre ce nombre comme potentiel vrai du nickel. Les résultats tels que nous les donnons dans les tableaux sont arrondis au demi-centivolt le plus proche : en fait, de l'ensemble de ces essais, on peut déduire la valeur :

$$E_h = -0,227 \pm 0,002 \text{ volt à } 20^\circ$$

Un fait mérite pourtant dans ces essais une mention particulière. On pourrait s'attendre à ce qu'après un tel recuit toutes altérations superficielles soient effacées et que le métal, ramené ainsi à un état normal, se mette très rapidement en équilibre avec l'électrolyte. En fait, si l'établissement de l'équilibre est plus rapide que lorsque le métal n'a pas été traité, il n'est pas instantané et il faut toujours de nombreuses heures et parfois plusieurs jours pour que le potentiel se stabilise, ce temps étant nettement plus long avec le nickel massif que dans le cas du métal pulvérulent.

Ainsi, malgré un traitement aussi énergique qu'un recuit à 500° dans l'hydrogène puis dans le vide, l'altération superficielle produite par l'air ne disparaît pas totalement. Il faut encore l'action de l'électrolyte pour achever de ramener le métal dans son état normal.

Nous devons ainsi noter l'extrême stabilité de la couche formée à l'air et cette stabilité s'accorde mal avec l'idée d'un recouvrement simple d'oxyde qui devrait être facilement détruit dans le traitement par l'hydrogène.

Conclusions.

L'ensemble de ces essais en vue de la détermination du potentiel normal du nickel nous a conduit à une valeur dont l'exactitude paraît confirmée par la concordance des nombres obtenus avec des métaux d'origines très différentes.

Ces essais nous ont aussi permis d'intéressantes constatations relatives aux phénomènes de passivité :

1^o Comme il est connu depuis longtemps, le séjour à l'air provoque un ennoblement du métal.

2^o Cette altération superficielle est plus ou moins modifiée dans diverses circonstances :

- a) le séjour dans une solution de sulfate de nickel;
- b) le contact avec du mercure;
- c) le recuit en atmosphère d'azote;
- d) le recuit dans le vide;
- e) le recuit dans l'hydrogène, suivi d'un recuit dans le vide,

font disparaître partiellement cette passivation, mais aucun de ces traitements pris isolément ne peut suffire pour la supprimer totalement. Cette disparition totale n'est obtenue qu'en faisant succéder les traitements d) b) et a), ou e) et a).

Peut-on déduire de ces faits la nature de cette altération? Les deux théories concurrentes du recouvrement simple par une couche d'oxyde ou de l'adsorption physique d'oxygène ne paraissent ni l'une ni l'autre pouvoir s'accorder avec ces faits. Dans

l'hypothèse de la couche d'oxyde simple on n'expliquerait ni l'activation partielle par l'électrolyte ou par recuit en atmosphère inerte, ni la non-activation totale par le traitement double par l'hydrogène et le vide, traitement qui doit détruire tout oxyde.

D'un autre côté, dans l'hypothèse d'une simple adsorption d'oxygène, l'action du vide devrait suffire pour faire disparaître toute passivation.

Il ne peut donc s'agir ni d'un recouvrement simple, ni d'une adsorption physique simple. Nous discuterons d'ailleurs plus longuement cette question à la fin de notre travail. Nous noterons seulement dès maintenant que ces faits peuvent s'accorder assez bien avec l'hypothèse d'une couche d'oxyde constituant non pas un simple recouvrement mécanique, mais liée intimement au métal. Nous faisons ainsi intervenir la notion de « chemisorption » ou « adsorption chimique » non réversible.

Le mécanisme des phénomènes serait ainsi le suivant : par contact avec l'air, il se forme à la surface du métal une couche monomoléculaire d'oxyde, peut-être par saturation des valences libres des atomes superficiels, comme le supposait G. TAMMANN ¹⁴⁾ ; cette couche serait adsorbée par le métal et sous certaines influences, celle de la chaleur ou celle des forces électrostatiques que peuvent exercer les ions d'un électrolyte en particulier, la structure de cette couche serait modifiée et elle pourrait se transformer en un oxyde ordinaire, peut-être cristallin, cette contraction correspondant à l'apparition dans la couche de pores plus ou moins gros, laissant apparaître une fraction plus ou moins grande de la surface libre et permettant ainsi l'établissement du potentiel électrolytique vrai du métal.

CHAPITRE III

LE POTENTIEL NORMAL DU NICKEL

Influence de l'acidité

Nos essais préliminaires (*page 38*) nous avaient permis de mettre en évidence une influence de l'acidité sur le potentiel du nickel, qui devient moins négatif lorsque l'acidité augmente, cette action n'étant d'ailleurs sensible qu'au-dessous d'un certain *pH*.

Pour préciser cette action, nous avons mesuré, suivant la méthode décrite au chapitre précédent, le potentiel du nickel dans des solutions normales de sulfate de nickel acidifiées par des additions, en quantités croissantes, d'acide sulfurique. Les acidités (*pH*) étaient mesurées par la méthode à la quinhydrone.

Les résultats, rassemblés dans le tableau 7, confirment que les potentiels sont de moins en moins négatifs à mesure que l'acidité augmente, ce relèvement étant sensible dès que le *pH* est inférieur à 4. Cette même limite se retrouve aussi bien lorsque la mesure est faite directement avec le métal non traité que lorsque le métal est préalablement recuit dans le vide, suivant la technique indiquée précédemment.

La comparaison entre la courbe tracée avec les valeurs obtenues dans ce dernier cas (*fig. 8*) et celle représentant la variation du potentiel de l'électrode d'hydrogène est particulièrement instructive : elle montre que cette acidité limite, au-delà de laquelle le potentiel du métal est modifié, est précisément celle pour laquelle le potentiel de l'électrode d'hydrogène dans le même électrolyte est égal à celui du métal.

Si l'acidité est plus grande (*pH* inférieur à 4) le nickel devient plus électronégatif que l'hydrogène qui tend à se déposer sur le métal et à le transformer plus ou moins complètement en une électrode à gaz : le potentiel mesuré est alors intermédiaire entre celui du métal pur et celui de l'électrode d'hydrogène, ce qui indiquerait que le gaz forme sur le métal une couche discontinue, ou une solution solide à teneur variable en hydrogène.

Ces résultats sont donc parfaitement conformes à ce que permettent de prévoir les lois générales de l'électrochimie et l'influence de l'acidité ne consiste pas en autre chose que le fait absolument général du déplacement d'un métal par un autre plus électronégatif.

Un dégagement d'hydrogène a d'ailleurs été nettement constaté dans les solutions N et 4N en acide sulfurique.

Certains de ces résultats méritent en outre un examen particulier : ce sont ceux obtenus avec l'électrolyte de $pH = 4,5$.

TABLEAU 7

Acidités	Massif non recuit		Électrolytique non recuit		Électrolytique recuit au vide	
	Hg	Pt	Hg	Pt	Hg	Pt
$pH = 6,6$	— 0,210	— 0,160	— 0,235	— 0,240	— 0,228	— 0,225
4,5	— 0,210	— 0,190	— 0,235	— 0,235	— 0,228	— 0,225
3,8	— 0,200	— 0,180	— 0,230	— 0,235	— 0,226	— 0,227
2,5	— 0,180	— 0,115	— 0,215	— 0,205	— 0,205	— 0,210
— 0,35 (1)	— 0,075	— 0,070	— 0,100	— 0,085	— 0,115	— 0,120
— 0,02 (2)	— 0,045	— 0,045	— 0,060	— 0,035	— 0,080	— 0,060

(1) Acide sulfurique N.
(2) Acide sulfurique 4 N

Déjà dans les essais préliminaires (voir tableau 2 page 43) on avait pu constater que l'équilibre est beaucoup plus vite atteint lorsque l'électrolyte est très légèrement

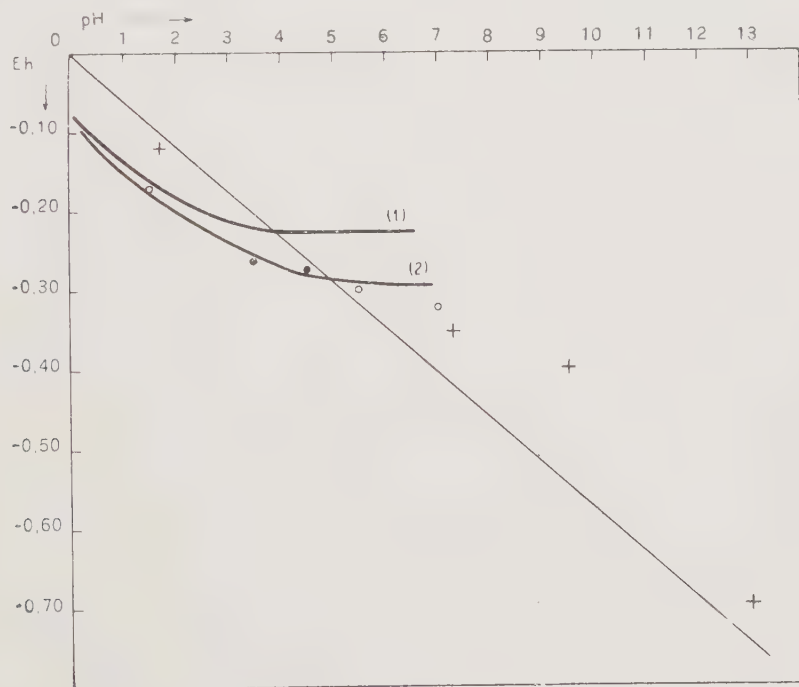


Fig. 8. — Variations du potentiel du nickel avec la concentration de l'électrolyte en sulfate de nickel et en ions hydrogène

(1) 1M en SO_4Ni (2) 10^{-2} M en SO_4Ni o 10^{-4} M en SO_4Ni + Pas de SO_4Ni

acide que lorsqu'il est neutre : 7 jours au lieu de 14 pour le métal non recuit et 4 jours au lieu de 14 après recuit dans l'azote. On constate même dans ce dernier cas que le nombre

obtenu est un peu plus négatif lorsque le pH est 4,5. Ces mêmes constatations peuvent être faites à propos des mesures reproduites dans les tableaux 5 et 7 : les conditions de l'équilibre sont nettement différentes. Dans l'électrolyte très légèrement acide l'activation est beaucoup plus rapide et peut même conduire, par exemple avec le nickel massif fixé par platine, à des valeurs plus négatives que dans l'électrolyte neutre. Fait plus remarquable encore : après simple recuit dans le vide, on trouve pour ce même métal a valeur normale — 0,228, alors que dans l'électrolyte neutre on ne dépasse pas — 0,205 (essai RVI 6, tableau 5). Enfin la stabilité est en général bien meilleure.

De ces essais nous pouvons retenir les faits suivants :

1° L'action de solutions d'acidité croissante sur le potentiel du nickel est absolument régulière et consiste en une précipitation d'hydrogène lorsque l'acidité est telle que le potentiel d'hydrogène est supérieur à celui du métal.

2° Les très faibles acidités, insuffisantes pour provoquer cette précipitation favorisent l'établissement du potentiel d'équilibre et facilitent la disparition de la passivité qu'avait provoquée un contact antérieur du métal avec l'air.

Variation simultanée de l'acidité et de la teneur de l'électrolyte en ions Ni^{++}

L'existence, que nous venons de mettre en évidence, d'une acidité limite au-dessous de laquelle le potentiel du métal est influencé par l'hydrogène déplacé, est croyons-nous, d'une grande importance et peut fournir une explication de plusieurs phénomènes restés jusqu'ici obscurs.

Cette acidité peut recevoir une expression algébrique puisqu'elle est égale à celle d'une solution ou l'électrode d'hydrogène a le même potentiel qu'une électrode de nickel.

Si nous appelons E_{Ni} et E_H les potentiels des électrodes de nickel et d'hydrogène, et si nous remarquons que ce dernier est lié à l'acidité par la relation :

$$E_H = - 0,058 \, pH$$

(pH étant suivant la notation de Sørensen le cologarithme de la concentration en ions hydrogène),

on voit que l'acidité limite est donnée par

$$\begin{aligned} E_{Ni} &= E_H = - 0,058 \, pH \\ \text{ou} \quad pH &= - \frac{E_{Ni}}{0,058} \quad \dots \quad (1) \end{aligned}$$

Dans le cas d'une solution normale de sulfate de nickel, pour laquelle nous avons :

$$E_{Ni} = - 0,227 \quad (\text{page 56})$$

nous trouvons :

$$pH = \frac{0,227}{0,058} = 3,9$$

valeur tout à fait concordante avec celle donnée par nos mesures.

Voyons maintenant comment varie cette acidité limite lorsque la concentration de l'électrolyte en ions Ni^{++} varie celle-même. Pour simplifier et conformément à ce qui a été fait depuis Sørensen, pour la concentration en ions hydrogène, nous appellerons $p\text{Ni}$ le cologarithme de la concentration en ions nickel, et nous pourrons écrire dès lors :

$$E_{\text{Ni}} = E - 0,029 p\text{Ni}$$

où E est le potentiel normal du nickel, c'est-à-dire le potentiel d'une électrode de nickel plongeant dans une solution d'un de ses sels où ses ions ont l'activité unité. En partant de la valeur $E_{\text{Ni}} = -0,227$ pour une solution normale de sulfate de nickel, et en admettant que l'activité ionique de cette solution est 0,11 (Foerster, *p.* 181), soit $p\text{Ni} = 0,95$ on trouve :

$$-0,227 = E - 0,029 \cdot 0,95$$

soit :

$$E = -0,200$$

d'où l'expression générale

$$E = -(0,200 + 0,029 p\text{Ni}).$$

en portant cette valeur dans (1), on a :

$$p\text{H} = \frac{0,200 + 0,029 p\text{Ni}}{0,058} = 3,44 + \frac{1}{2} p\text{Ni} \dots (2)$$

Telle est l'expression donnant la concentration en ions hydrogène au-dessus de laquelle le nickel est transformé plus ou moins complètement en une électrode d'hydrogène.

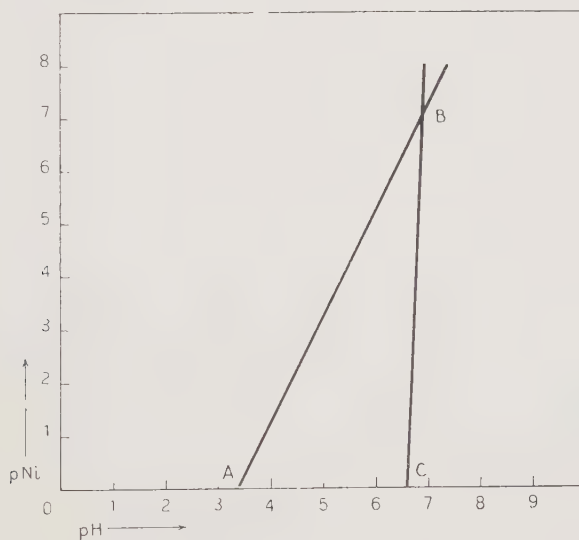


Fig. 9. — Conditions de concentration en ions Ni^{++} et H^+ convenant pour la mesure du potentiel du nickel

Si nous construisons la courbe représentative de cette expression nous obtenons la droite AB (graphique *fig.* 9) : dans toute la partie du plan comprise entre cette droite et l'axe des ordonnées le potentiel mesuré dépendra étroitement de l'acidité. Nous ne pourrons avoir le potentiel du métal que si nous nous plaçons dans des conditions de concentrations en Ni^{++} et en H^+ telles que le point représentatif se trouve à droite de AB .

Mais là encore nous trouvons une limite puisque les ions Ni^{++} ne sont pas stables dans des solutions dont le pH est supérieur à 6,6 : au-delà il y a hydrolyse et précipitation d'hydroxyde. La droite CB représente cette limite, et ce n'est plus que dans le triangle ABC, relativement réduit, que nous trouvons des conditions de pNi et de pH convenables pour que le potentiel mesuré soit celui du nickel.

Cette zone d'indépendance de l'acidité est d'autant plus étroite que pNi est plus grand, c'est-à-dire la solution plus diluée, et en particulier nous voyons que : *pour les très faibles concentrations en nickel, et en fait dès que pNi est plus grand que 7, le potentiel de l'électrode métallique varie comme celui d'une électrode d'hydrogène : dans un tel milieu le potentiel mesuré ne représente plus rien de spécifique relativement au métal.*

Dans une solution ne contenant pas de nickel, dans du sulfate de sodium par exemple, le potentiel mesuré sera celui d'une électrode approximative d'hydrogène et variera comme celui-ci.

Il est vraisemblable que l'existence d'une telle limite n'est pas spéciale au nickel, mais doit pouvoir se trouver pour tous les métaux susceptibles de retenir l'hydrogène, de l'adsorber et de se transformer en électrode de ce gaz. Nous examinerons plus loin ce point particulier qui est d'une grande importance (voir *p. 64 et suiv.*) et permet d'expliquer de nombreuses anomalies du comportement électrochimique de ces métaux.

Nous nous sommes proposé, dans le cas du nickel qui nous occupe seul ici, de vérifier si les considérations ci-dessus sont bien en accord avec les faits. Nous avons vu que ceci était vrai pour les solutions normales de sulfate de nickel. Cet accord se maintient-il pour les dilutions plus grandes?

Pour nous en rendre compte, nous avons déterminé le potentiel du métal dans des solutions de concentrations décroissantes en sulfate de nickel, la concentration totale en sel étant maintenue constante par une addition de sulfate de sodium. Nos électrolytes avaient ainsi la composition :



Les électrolytes étaient soigneusement désaérés; on faisait varier leur pH par des additions convenables d'acide sulfurique. Ces déterminations ont été faites avec du nickel massif recuit dans l'hydrogène puis dans le vide suivant la technique antérieurement décrite.

Pour assurer le contact pendant les mesures, le métal était supporté par du mercure.

Nous avons dans ces conditions obtenu les résultats suivants :

A : solutions 10^{-2} M de sulfate de nickel :

$pH = 6,6$	$Eh = -0,295$
5,8	— 0,295
5	— 0,285
4,5	— 0,275
3	— 0,265
2	— 0,195
0,8	— 0,14

Ces résultats sont résumés dans la courbe (2) de la page 59, qui confirme parfaitement ce que nous disons plus haut.

Nous remarquerons que :

1° Le potentiel obtenu en solution neutre est en bon accord avec celui calculé en appliquant la loi de Nernst au potentiel mesuré en solution normale. Bien que nous n'ayons pas trouvé d'indications sur l'activité de solutions de sulfate de nickel additionnées de sulfate de sodium, nous pouvons admettre que le coefficient d'activité est voisin de celui d'une solution normale de sulfate de nickel. Le potentiel de cette dernière étant $-0,227$, il doit être, dans la solution 10^{-2} M : $-(0,227 + 2 \cdot 0,029) = 0,285$, valeur très voisine de celle trouvée. Nous pouvons considérer cette concordance comme une preuve de l'exactitude des résultats antérieurs.

Nous noterons cependant que malgré le double recuit dans l'hydrogène et dans le vide, le métal ne s'établit que très lentement dans son état d'équilibre : ce n'est qu'après 10 à 15 jours que le potentiel devient stable, à environ un demi-centivolt près. Ce fait est nettement plus marqué dans le cas des solutions très diluées en nickel (N/100) que pour les solutions normales.

2° La variation du potentiel avec le pH confirme absolument les considérations précédentes : le potentiel est indépendant de l'acidité tant qu'il est moins négatif que celui de l'électrode d'hydrogène dans le même électrolyte. D'après la courbe 2, nous voyons que cette acidité limite est environ $pH = 5$, tandis que l'application de la formule (2), en admettant que le pNi de la solution M/100 est environ 3, on trouve

$$pH = 3,44 + \frac{1}{2}3 = 4,94,$$

valeur calculée très concordante avec la valeur trouvée.

B : Solutions 10^{-4} M de sulfate de nickel.

Avec de telles dilutions nous ne pouvons plus parvenir à des valeurs certaines et reproductibles. Nous avons noté sur le graphique de la page 59, les potentiels les plus probables que nous ayons pu obtenir et nous voyons que l'allure générale du phénomène est conforme à ce que nous attendions. C'est la seule conclusion à laquelle nous puissions parvenir par suite de l'incertitude des résultats.

Nous avons déjà remarqué ci-dessus qu'avec une concentration N/100 en sulfate de nickel, l'équilibre est très lent à s'établir. Avec une dilution plus grande, on ne parvient pas à une valeur stable et les résultats ne sont pas reproductibles d'un essai à l'autre. Ceci confirme notre remarque précédente (page 56) que le séjour dans le sulfate de nickel est nécessaire pour terminer une activation que les recuits dans l'hydrogène et dans le vide ne font que préparer.

C : Solutions de sulfate de sodium sans sulfate de nickel.

Le phénomène que nous venons de signaler se produit ici avec plus d'intensité encore. Il est pratiquement impossible d'obtenir des valeurs stables. Nous n'y parvenons approximativement que lorsque le métal n'est pas complètement débarrassé d'hydrogène : on trouve alors les valeurs que nous avons reproduites page 59. Ce sont des potentiels d'hydrogène, et nous remarquerons en particulier qu'en solution alcaline la valeur trouvée

est du même ordre que celle obtenue dans les mêmes conditions par A. TRAVERS et J. AUBERT ³⁸⁾ pour le fer et par F. MEUNIER et O. C. BIHET ¹⁸²⁾ pour le platine, le nickel et le fer. Ces auteurs opéraient d'ailleurs aussi avec un métal plus ou moins hydrogéné (réduit ou polarisé cathodiquement). Il est bien évident que ces valeurs ne présentent plus rien de spécifique relativement au métal.

La vérification complète des considérations développées plus haut se heurte donc à l'impossibilité d'obtenir du nickel parfaitement activé dans des solutions ne contenant pas de sulfate de nickel. Nous n'avons dans ces solutions que des ordres de grandeurs qui sont pourtant en accord sensible avec nos déductions.

Par contre, la vérification est parfaite dans le cas des électrolytes contenant au moins 10^{-2} molécules grammes de sulfate de nickel par litre, si bien que l'ensemble de ces résultats permet néanmoins d'admettre comme exactes nos déductions qui sont par ailleurs en accord avec les lois générales de l'électrochimie.

Généralisation pour les autres métaux

Les considérations faites à propos du nickel doivent pouvoir se généraliser à tous les métaux qui, comme lui, sont susceptibles de se transformer en électrodes d'hydrogène par adsorption ou fixation de ce gaz. C'est en particulier le cas du fer.

La formule (2) prendra alors la forme plus générale

$$pH = - \left(- \frac{Eme}{0,058} + \frac{1}{n} pMe \right) \dots \quad (3)$$

Eme étant le potentiel normal du métal,

pMe la concentration de ses ions dans l'électrolyte, exprimée comme nous l'avons indiqué, n sa valence.

Il est facile de voir que pour tout métal bivalent, dont le potentiel normal est inférieur à $-0,40$, le pH au-dessous duquel aucune mesure du potentiel du métal n'est possible est égal à 7, pour une solution normale en ions du métal ($pMe = 0$), ou supérieur à 7 pour des solutions plus diluées.

Si l'on remarque que dans le cas des métaux terreux ou lourds la stabilité des ions dans des solutions de pH égal ou supérieur à 7 est pratiquement nulle, on arrive à la conclusion très importante qu'il est impossible de mesurer, donc de connaître, le potentiel du métal même dans une solution d'un de ses sels.

A plus forte raison, la mesure du potentiel d'un métal dans une solution ne contenant pas ses ions n'a aucune signification relative à ce métal : la valeur trouvée ne fait qu'exprimer le potentiel d'une électrode plus ou moins parfaite d'hydrogène et elle dépendra uniquement de la concentration en ions hydrogène de l'électrolyte.

Cette conclusion est croyons-nous capitale.

Pour un métal dont le potentiel normal est supérieur à $-0,40$, il doit exister comme dans le cas du nickel, une concentration limite de ses ions, au-dessous de laquelle le potentiel mesuré ne signifiera plus rien relativement au métal et sera seulement celui d'une électrode d'hydrogène.

Ces conclusions concordent parfaitement avec un ensemble de faits déjà connus mais non reliés et expliqués.

Le cadmium par exemple suit la loi de Nernst dans tous les électrolytes contenant plus de $10^{-3} n$ en ions Cd^{++} (Mc. AULAY et SPOONER ¹⁸¹⁾). Dans les solutions plus diluées, une électrode de ce métal tend à se comporter comme une électrode d'hydrogène.

Plus tard, F. MEUNIER et O. C. BIHET ¹⁸²⁾ ont montré que des lames de platine, de fer électrolytique ou de nickel présentaient exactement le même potentiel dans des solutions alcalines soigneusement privées d'air, soit, dans une solution de soude normale ($pH = 13,8$), — 0,80, et dans une solution centinormale ($pH = 11,9$), — 0,67. Ce sont là, à très peu près, des potentiels d'hydrogène, n'offrant rien de spécifique relativement au métal et ce sont des valeurs du même ordre que nous avons données plus haut pour le nickel.

Les mêmes auteurs ont étudié la dépendance entre le potentiel du fer dans une solution de sulfate de sodium et le pH de la solution. La courbe obtenue concorde avec celle de l'électrode d'hydrogène lorsque le pH est supérieur à 7. En dessous elle s'en écarte un peu.

Le dépendance entre le potentiel du fer et le pH avait d'ailleurs été signalée antérieurement par Mc AULAY et WHITE ¹⁸³⁾ et par A. TRAVERS et J. AUBERT ³⁸⁾.

Le cas du fer a été étudié plus complètement par BODFORSS ¹²³⁾ qui a déterminé le potentiel de ce métal dans des solutions diverses avec ou sans addition d'ions Fe^{++} .

Il a été signalé depuis assez longtemps que le potentiel du fer dans une solution de sulfate ferreux était voisin de celui trouvé dans une solution de sulfate de sodium, ce qui était attribué, le plus souvent au caractère réducteur du sulfate ferreux, provoquant une suractivation du métal.⁺⁾

BODFORSS, en prenant toutes précautions pour éliminer l'oxygène de l'air, et en renouvelant continuellement par polissage au sein de l'électrolyte, la surface du métal, a montré que les potentiels du fer dans le sulfate ferreux ou dans le sulfate de sodium étaient exactement les mêmes à 1 ou 2 millivolts près, pourvu que les acidités des deux solutions soient ajustées au même pH . Dans les deux solutions le potentiel du fer varie avec le pH : le métal se comporte comme une électrode d'hydrogène. Il a montré enfin que l'addition de sel ferreux dans un électrolyte tampon avec lequel une électrode de fer était en équilibre ne déplaçait pas le potentiel de plus de quelques millivolts : fait plus caractéristique encore, l'addition de sulfate de zinc provoquait les mêmes variations qui sont dues seulement à la modification du pH et il est donc bien certain que le potentiel mesuré est tout à fait indépendant des ions ferreux : *il ne présente ainsi plus rien de spécifique relativement au fer*; nous n'avons plus une électrode de fer mais bien une électrode d'hydrogène, produite par l'adsorption par le métal du gaz déplacé dans l'électrolyte; le potentiel du fer, peut-être non mesurable en solution aqueuse, doit être plus négatif que celui qui lui est attribué.

⁺⁾ En fait, nous avons pu montrer que le sulfate ferreux ne provoque pas, dans le cas du nickel, d'abaissement du potentiel. C'est ainsi qu'en prenant comme électrolyte une solution décimolaire de sulfate de nickel additionnée de un pour cent de sulfate ferreux, nous avons trouvé comme potentiel du nickel la valeur — 0,18, moins négative que le potentiel normal.

On voit que ces résultats confirment entièrement les considérations que nous avons pu faire à propos du nickel.

Pour des métaux encore plus électronégatifs que le fer — zinc et magnésium, en particulier — BODFORSS a pu montrer la même dépendance vis-à-vis du pH et la même indifférence par rapport aux ions du métal.

On peut donc dire que pour tous ces métaux *le potentiel déterminé dans une solution aqueuse, contenant ou non des ions du métal, dépend de l'acidité ou de l'alcalinité de la solution et qu'il n'est plus qu'un indice de la plus ou moins grande capacité du métal à se transformer en électrode d'hydrogène.*

Cette conclusion doit s'appliquer à tous les métaux situés, dans la série des tensions, au-delà du fer y compris celui-ci. Pour les autres métaux, elle s'applique à toutes solutions ne contenant pas d'ions du métal et à celles où la concentration en ions du métal est inférieure à une certaine limite, que la formule (3) permet de calculer, en tenant compte des conditions de stabilité des ions.

Il est bien entendu que toutes ces considérations ne sont valables qu'autant que la surface du métal n'est pas altérée et en particulier qu'elle est parfaitement à l'abri de l'air ou de toute cause de passivation, qui rendrait les phénomènes infiniment plus complexes, comme nous l'avons constaté nous-même dans le cas du nickel.

CHAPITRE IV

LA PASSIVATION PAR LES OXYDANTS

L'idée d'utiliser des mesures de potentiel pour mettre en évidence la passivation des métaux n'est pas nouvelle et dans la première partie de cet exposé nous en avons cité quelques applications.

Parmi les plus caractéristiques nous rappellerons les mesures de A. TRAVERS et J. AUBERT ³⁴⁾ qui ont montré que le potentiel du fer plongé dans un oxydant caractérise celui-ci plus que le métal lui-même. Plus récemment, J. STEINER et KAHLENBERG ¹⁸⁵⁾ ont mesuré les potentiels du fer, du nickel et du cobalt dans l'acide nitrique à diverses concentrations pour essayer de mettre en évidence les limites au-delà desquelles le métal devient passif. W. H. CORRE et H. V. TARTAR ¹⁸⁶⁾ ont étudié de même le comportement du fer et de l'aluminium dans l'acide nitrique ou l'acide chromique additionnés de divers réactifs.

Ces mesures n'ont pourtant pas été généralisées et il semble d'ailleurs, malgré les conclusions intéressantes qu'elles ont pu permettre, qu'elles n'aient pas été entourées de toutes les précautions que les recherches dont nous avons rendu compte dans les chapitres précédents, ont montré nécessaires.

En particulier, les auteurs américains ne paraissent pas s'être inquiétés de l'état du métal avant le contact avec l'électrolyte et plus spécialement des influences possibles de l'oxygène ou de l'hydrogène, influence qui se révèlent comme tout à fait prédominantes.

Nous nous sommes ainsi proposé, dans le cas du nickel qui nous intéresse ici, d'examiner l'influence des divers oxydants sur un métal parfaitement propre et en éliminant autant qu'il est possible toute influence perturbatrice. Tous les essais dont nous allons rendre compte dans ce chapitre ont été faits avec du nickel massif, petits cubes préparés comme nous l'avons indiqué précédemment (p. 45). Le métal était, avant les mesures recuit dans l'hydrogène puis dans le vide suivant la technique que nous avons décrite. Il était fixé par un fil de platine très fin, assurant la liaison avec l'extérieur de l'électrode et avec le potentiomètre. L'emploi du mercure s'est révélé dans ce cas absolument impossible : nous avons constaté en effet que les mesures faites sur mercure conduisaient avec un oxydant donné à des valeurs absolument constantes quelles que soient les autres conditions (concentration, pH, etc...) la même valeur fut d'ailleurs obtenue avec le mercure seul, sans nickel. Ceci s'explique aisément par le fait suivant : le potentiel du nickel est dans ces conditions notablement plus positif que celui du mercure. C'est le moins

positif, donc ce dernier que l'on mesure suivant la règle générale qui reçoit ainsi une très bonne confirmation. Dans tous ces essais nous avons donc adopté la liaison par platine.

L'électrolyte était comme précédemment débarrassé de l'air dissous par ébullition dans le vide et le métal était mis en contact avec lui sans avoir subi, dans l'intervalle, l'action de l'air.

Dans une première série de mesures, nous nous sommes proposé de comparer l'action de divers oxydants, toutes autres conditions égales.

L'électrolyte était une solution décimale de sulfate de nickel, neutralisée par ébullition avec de l'hydrate, comme nous l'avons précédemment indiqué (p. 46). Il était uniformément additionné de 1 % d'un oxydant.

Nous avons ainsi obtenu les résultats suivants :

1° *Chromate de potassium*. — L'addition de chromate de potassium à la solution de sulfate de nickel provoque, après quelques minutes, l'apparition d'un précipité très fin qui doit être un chromate basique de nickel : il ne doit donc rester en solution qu'une petite partie du nickel qui y a été mis. Nous mesurons le potentiel en présence de ce précipité.

Valeur trouvée : $Eh = + 0,335$. Equilibre atteint après trois jours, valeur bien stable.

2° *Bichromate de potassium*. — Valeur trouvée : $Eh = + 0,61$. Bien stable.

3° *Nitrate de potassium*. — Valeur trouvée : $Eh = - 0,10$. Tendait à se relever très lentement ($- 0,07$ après 6 jours).

4° *Permanganate de potassium*. — Valeur trouvée : $Eh = + 1,15$. Bien stable.

5° *Sulfate ferrique*. — Valeur trouvée : $Eh = + 0,20$. Le potentiel manque de stabilité et est assez mal défini.

6° *Iodate de potassium*. — Valeur trouvée : $Eh = + 0,90$. Bien définie.

7° *Bromate de potassium*. — Valeur trouvée : $Eh = + 0,675$. Bien définie.

8° *Chlorate de potassium*. — Valeur trouvée : $Eh = + 0,31$. L'équilibre est assez long à obtenir et le potentiel manque de stabilité.

9° *Perchlorate d'ammonium*. — Valeur trouvée : $Eh = - 0,20$. L'équilibre est long à obtenir. On remarquera que le perchlorate n'a qu'un pouvoir oxydant extrêmement faible. Ce fait est en accord avec la remarque faite par M. MUGDAR ³⁶⁾ que le perchlorate ne passive pas le fer.

10° *Sulfate cérique*. — Le sulfate cérique étant facilement hydrolysable en solution neutre, l'électrolyte doit être acidifié pour empêcher la précipitation d'un sulfate basique. Deux essais ont été faits dans lesquels les concentrations en acide sulfurique étaient respectivement déci — et centi — normales. Dans les deux cas, on observe d'ailleurs la précipitation du sulfate basique après quelques heures ou quelques jours. Dans les deux essais le potentiel trouvé a été le même soit $Eh = + 1,25$, la stabilité étant nettement meilleure dans l'essai le plus acide. Dans le second, le potentiel baisse lentement, peut-être par suite de la précipitation plus abondante du sulfate cérique basique.

11° *Eau oxygénée*. — La concentration calculée est de 1 % en H^2O^2 .

Valeur trouvée : $Eh = + 0,51$, très stable malgré une lente décomposition avec dégagement d'oxygène.

12° *Persulfate d'ammonium*. — Valeur trouvée : $Eh = + 0,97$ bien définie et assez stable.

Tous ces résultats sont rassemblés dans le tableau suivant où les oxydants sont classés par ordre de pouvoir décroissant d'oxydation :

Nature de l'oxydant	Potentiel Eh	Observations
sulfate cérique.....	+ 1,25	
permanganate de pot. ...	+ 1,15	
persulfate d'ammon.....	+ 0,97	
iodate de potassium	+ 0,90	
bromate de potassium ...	+ 0,675	
bichromate de potassium .	+ 0,61	
eau oxygénée.....	+ 0,51	
chromate de potassium...	+ 0,335	
sulfate ferrique	+ 0,20	
nitrate de potassium	— 0,10	
perchlorate d'ammonium.	— 0,20	
Potentiel du nickel dans une solution décimoléculaire de sulfate de nickel, sans oxydant :		
— 0,255		

Nous trouvons ainsi comme l'avaient déjà signalé A. TRAVERS et J. AUBERT, que le potentiel dépend de l'oxydant et caractérise celui-ci plutôt que le métal. L'ordre dans lequel se classent les oxydants est le même que celui résultant de leurs mesures, leurs chiffres déterminés pour le fer étant toutefois un peu moins positifs, soit, par rapport à l'électrode d'hydrogène :

dans le permanganate : + 0,81
dans l'iodate : + 0,13
dans le chromate et le bichromate : — 0,07

Ceci peut toutefois s'expliquer par le fait que les conditions des mesures étaient très nettement différentes, le fer étant d'ailleurs plus négatif et aussi moins aisément passifiable que le nickel.

Cette première série de mesures, sans apporter à proprement parler de faits nouveaux est une bonne confirmation des déterminations antérieures. Elle montre que le métal perd en quelques sortes, au point de vue électrochimique, son caractère métallique et se comporte comme le ferait une électrode d'un métal inattaquable, le platine par exemple. Ceci illustre bien l'idée que la passivation par les oxydants est une transformation de la surface du métal, telle qu'elle comporte dès lors comme un métal noble, sans que ces résultats puissent permettre de conclusions sur la nature de cette transformation.

Dans une seconde série de mesures, nous nous sommes proposé de mettre en évidence l'influence des variations de concentrations en ions du métal et en ions hydrogène pour un oxydant donné.

L'oxydant employé était le persulfate d'ammonium à la concentration uniforme de 1 %. La technique était en tous point celle décrite précédemment.

Les résultats sont réunis dans les tableaux 9, 10, 11, 12.

TABLEAU 9. — INFLUENCE DE LA CONCENTRATION EN IONS Ni^{++} .

Concentration de l'électrolyte en sulfate de nickel		pH (+)	Potentiel Eh	Observations
M	1 ^o essai	6	+ 0,98	eau distillée + 1 % per-sulf.
	2 ^o essai	6	+ 1,01	
10 ⁻¹ M		5	+ 0,97	
10 ⁻² M		4,5	+ 0,96	
10 ⁻³ M		4	+ 0,98	
10 ⁻⁵ M		3,7	+ 0,94	
0		3,5	+ 0,03	

D'après ces résultats le potentiel paraîtrait indépendant de la concentration en sulfate de nickel, tant que celle-ci n'est pas extrêmement faible, puis tomberait brusquement de près d'un volt. Mais en fait ces essais ne peuvent conduire à aucune conclusion nette puisqu'ils comportent deux quantités variables, les concentrations en nickel et en ions hydrogène. On ne peut donc savoir quelle est la part de chacune d'elles dans les variations observées.

Dans les deux séries d'essais suivantes (tableaux 10 et 11) nous avons fait varier indépendamment ces deux grandeurs.

TABLEAU 10. — INFLUENCE DE LA CONCENTRATION EN IONS Ni^{++}

(Le pH de l'électrolyte est maintenu égal à 6
par addition d'une quantité convenable de soude.)

Concentration de l'électrolyte en sulfate de nickel		pH	Potentiel Eh	Observations
M		6	+ 1,00	
10 ⁻² M		6	+ 0,97	
10 ⁻⁴ M		6	+ 0,98	
O		6	+ 0,98	

+) En raison de la présence d'oxydant, la concentration en ions hydrogène ne peut être mesurée ni avec l'électrode à hydrogène, ni avec l'électrode à quinhydrone. Les nombres donnés ici ont été évalués colorimétriquement : ils ne sont qu'approximatifs.

TABLEAU 11. — INFLUENCE DE LA CONCENTRATION EN IONS H^+
(Électrolyte : solution moléculaire de sulfate de nickel
additionnée d'acide sulfurique.)

Concentration de l'électrolyte		pH	Potentiel	Observations
sulf. de nickel	acide sulfurique			
M	0	6	+ 0,98	
M	10^{-3} N	4	+ 0,95	
M	10^{-2} N	3	+ 0,93	
M	$2,10^{-2}$ N	2,5	+ 0,73	
M	$5,10^{-2}$ N	2	+ 0,10	
M	10^{-1} N	1,5	+ 0,13	

Les résultats rassemblés dans ces deux tableaux sont cette fois parfaitement clairs : la concentration en nickel est absolument sans influence, le potentiel étant le même en présence ou en l'absence d'ions nickel, pourvu que le pH soit constant. Par contre la concentration en ions H^+ a une très grande importance et une influence tout à fait caractéristique. A mesure que le pH diminue, le potentiel baisse d'abord lentement, puis il tombe très brusquement pour une acidité bien déterminée, correspondant à un pH compris entre 2 et 2,5. On remarquera dès maintenant que ce pH est un peu plus faible que celui pour lequel on avait observé la chute de potentiel dans les essais du tableau 9. Nous en verrons plus loin la raison.

Pour les acidités plus grandes, le potentiel tend à se relever lentement. L'ensemble des résultats du tableau 11 est résumé dans la courbe I, page 72, dont la forme est tout à fait caractéristique.

Pour pouvoir étendre l'étude de l'influence du pH jusqu'à la zone alcaline, ce qui n'est pas possible en présence d'ions Ni^{++} , nous avons fait une nouvelle série de mesures en prenant pour électrolyte soit de l'acide sulfurique, soit de la soude, de concentration convenable, avec toujours 1 % de persulfate d'ammonium.

Le tableau 12 et la courbe II, fig. 10, résument les résultats obtenus.

TABLEAU 12. — INFLUENCE DE LA CONCENTRATION EN IONS H^+
(en l'absence d'ions Ni^{++})

Composition de l'électrolyte en		pH	Potentiel	Observations
ac. sulfurique	soude			
0,5 N	0	1	+ 0,23	
10^{-2} N	0	2,5	+ 0,14	
0	0	3,5	+ 0,05	
0	10^{-4} N	4	+ 0,96	
0	10^{-3} N	7,4	+ 0,99	
0	10^{-2} N	8	+ 1,02	
0	0,5 N	12	+ 0,67	

La courbe II couvre tout le domaine de l'alcalinité et de l'acidité et son allure est aussi absolument caractéristique. Comme pour les essais du tableau 11, nous observons une chute brusque du potentiel, se produisant toutefois pour un pH nettement supérieur (3,5 à 4 au lieu de 2 à 2,5). Cette valeur limite du pH est la même que celle observée dans

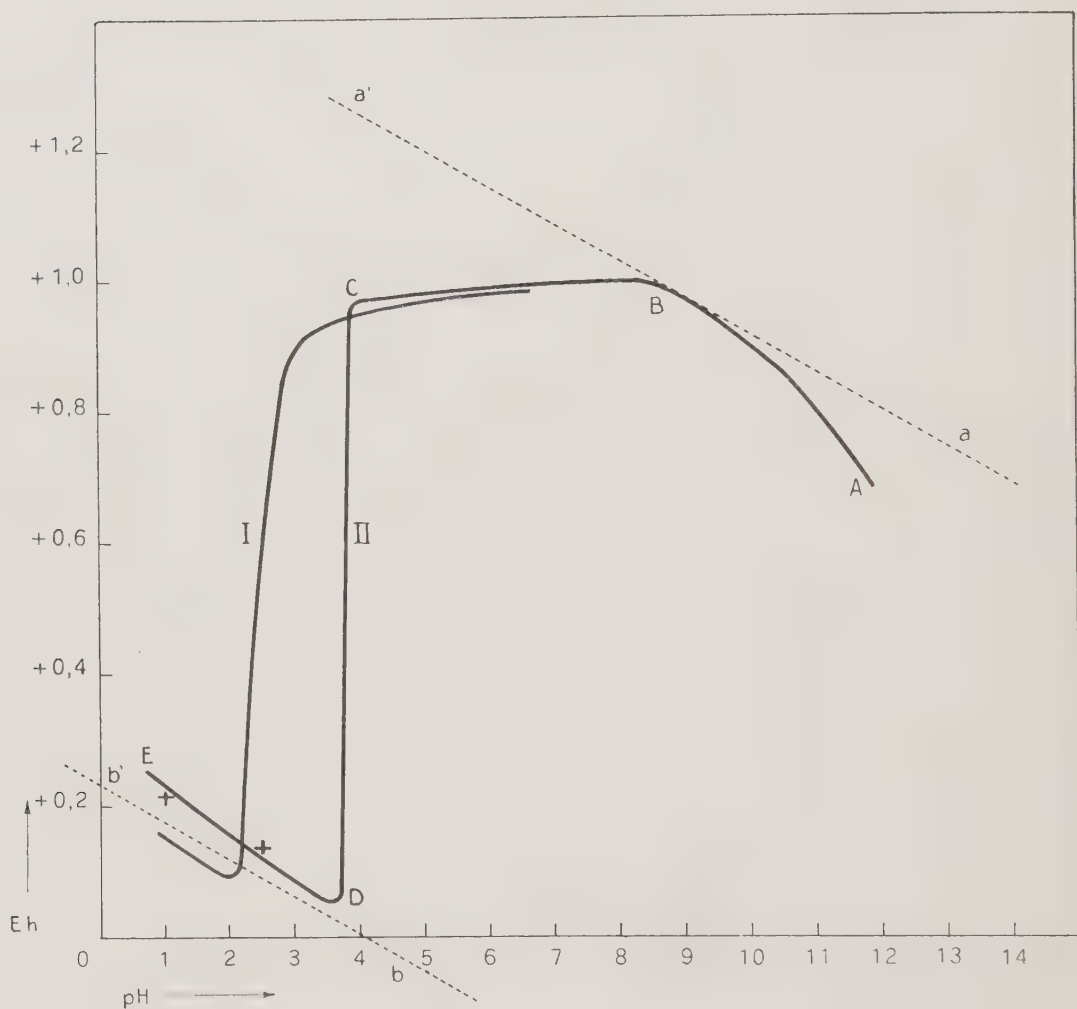


Fig. 10. — Potentiel du nickel dans une solution contenant 1 % de persulfate d'ammonium

les essais du tableau 9 : elle était trouvée alors dans un électrolyte également exempt de nickel et la concordance des valeurs peut être considérée comme une preuve de leur exactitude. Dans le domaine de l'alcalinité on observe, à mesure que l'alcalinité croît, un très faible relèvement du potentiel puis au-delà de 8,5 une baisse assez rapide.

Tels sont les résultats obtenus dans ces essais et que nous pouvons résumer ainsi :

1° *Le potentiel est indépendant de la concentration des ions nickel;*

2° *Le potentiel, très élevé pour des solutions neutres ou peu acides, tombe brusquement de près de 1 volt lorsque la solution atteint un pH bien déterminé, variant suivant l'absence ou la présence d'ions Ni^{++} .*

Les lois classiques de l'électrochimie peuvent-elles rendre compte de ces phénomènes? En particulier, ces résultats sont-ils en accord avec l'hypothèse du recouvrement du métal et de sa transformation en électrode d'oxygène?

Nous devons remarquer que l'électrode a perdu tout caractère métallique puisque son potentiel est nettement indépendant de la présence d'ions du métal. Tout se passe comme si le métal était complètement isolé de l'électrolyte et il faut admettre que cet isolement est dû à une couche d'un oxyde ou d'un peroxyde. Nous devons également admettre que ce recouvrement est complet et qu'il ne peut pas s'agir d'une couche poreuse, telle que celle supposée par W. J. MULLER puisque dans ce cas le potentiel du métal libre dans les pores interviendrait dans l'établissement du potentiel mesuré et lui attribuerait une certaine dépendance vis-à-vis de la concentration en ions Ni^{++} .

La chute brusque du potentiel, observée pour une acidité déterminée, peut être attribuée à la dissolution de cet oxyde, devenu soluble grâce à l'acidité de la solution. Il est normal que cette dissolution soit retardée par la présence d'ions nickel et nous expliquerons ainsi qu'en l'absence de sel de ce métal, la chute de potentiel se produise pour $pH = 3,5$ à 4. Ce retard à la dissolution, dû aux ions Ni^{++} doit aussi provoquer la chute moins brusque de la courbe I : il n'est pas absurde d'admettre dans ce cas que, par suite d'une solubilité limitée de l'oxyde en dessous de $pH = 4$, la couche se dissout partiellement et devient poreuse. Nous mesurons dès lors le potentiel d'une couche mixte, telle que l'a définie W. J. MULLER, et sa formule pour le potentiel doit être applicable et doit permettre de calculer pour chaque point de la courbe le coefficient de correction; cette grandeur est en relation avec le rapport des surfaces couvertes et nues, ces surfaces nues pouvant, comme nous le verrons plus loin, ne pas être des surfaces métalliques mais bien celles d'un autre recouvrement. Lorsque l'électrolyte ne contient pas d'ions nickel, cette zone de solubilité limitée n'existe pas et l'électrode est débarrassée brusquement de son recouvrement.⁴⁾

Cette couche n'est pas purement hypothétique : nous avons pu l'observer dans un cas particulier avec l'électrolyte suivant :

Sulfate de nickel	10^{-5} M
Persulfate d'ammoniaque	1 %

Le métal était alors recouvert d'une pellicule incolore formant des plis qui la rendaient visible. En sortant le métal de l'électrolyte elle semblait se contracter et devenait peu apparente. Enfin elle disparaissait complètement par lavage à l'eau distillée. Il convient de remarquer que cet électrolyte était précisément à la limite de solubilité de la couche : on peut donc supposer qu'elle était dans un état physique très particulier, instable, la rendant visible, par exemple un gonflement, peut-être par hydratation. Plongée dans un milieu où la solubilité était nettement moindre, elle pouvait reprendre son état physique normal, se contracter et redevenir invisible.

+) Cette dissolution de la couche en milieu acide nous donne une bonne explication du fait signalé dans la première partie (p. 7) que l'addition d'alcool rend passivante des solutions diluées d'acide nitrique. L'alcool doit en effet reculer à la fois l'ionisation de l'acide et la limite de solubilité de la couche.

Il est vraisemblable que la couche recouvrant le métal, produite par un oxydant fort, doit être un peroxyde ou son hydrate : NiO^2 ou Ni^2O^3 ou $\text{Ni}(\text{OH})^4$. L'ensemble de ses propriétés s'accorde bien avec cette hypothèse. Il ne peut s'agir en effet d'un oxyde ordinaire de Ni qui est soluble dès que le pH est inférieur à 6,5 alors que celui-ci ne se dissout qu'au-dessous de 3,5. Nous avons observé d'autre part que l'addition de persulfate aux solutions concentrées de sulfate de nickel provoquait la précipitation d'un peroxyde brun noir, dont la formation sur la surface du métal est ainsi rendue très vraisemblable. Nous noterons encore que le potentiel d'une électrode recouverte de peroxyde par traitement anodique (*voir p.* 86) a été trouvé du même ordre que celui déterminé ci-dessus : il faut voir là malgré les conditions très différentes des expériences plus qu'une coïncidence.

D'autre part, l'allure de la courbe pour les pH supérieurs à 9 s'explique aisément dans l'hypothèse d'un recouvrement de peroxyde. L'existence des nickelites, obtenus à vrai dire seulement par voie sèche, montre cependant la fonction acide des peroxydes de nickel et rend vraisemblable une solubilité au moins partielle dans les alcalis. Nous expliquons ainsi la baisse de potentiel observée au-delà de $\text{pH} = 9$. Cette baisse est en effet notablement plus forte que celle attribuée à une électrode d'oxygène : par l'augmentation de l'alcalinité de $\text{pH} = 9$ à $\text{pH} = 12$, nous observons une baisse de potentiel de 0,3 volt, alors que l'électrode d'oxygène varierait seulement de $3 \times 0,058 = 0,174$. Nous devons donc supposer que le recouvrement est alors incomplet, la couche est devenue poreuse et ceci s'explique bien par la solubilité du peroxyde dans les alcalis.

Ces différents éléments nous permettent de conclure qu'il s'agit bien d'un recouvrement par une couche d'un peroxyde.

Du côté des faibles pH , après la dissolution de ce peroxyde et la chute brusque de potentiel qui en résulte, nous observons en ennoblissement par augmentation de l'acidité. L'étude de cette zone offre un intérêt tout particulier. Nous observons en effet d'une part que le potentiel reste encore notablement plus positif que ce qu'il serait en l'absence d'oxydant — la comparaison des courbes I et II avec celles de la page 59 le montre nettement — et, d'autre part que ce potentiel est encore indépendant de la concentration en ions Ni^{++} . L'écart entre les courbes I (avec Ni^{++}) et II (sans Ni^{++}) est en effet faible et d'ailleurs en sens inverse de ce qu'il devrait être si la présence de Ni^{++} intervenait (potentiel moins positif dans les électrolytes ne contenant pas de nickel).

Ainsi, après dissolution de la couche de peroxyde et chute du potentiel, l'électrode se comporte encore comme si elle était entièrement couverte, mais par un recouvrement de nature différente, de potentiel beaucoup moins positif et dont le caractère essentiel — qui le différencie de tous les oxydes de nickel connus — est d'être totalement insoluble dans les acides même assez concentrés. Il est particulièrement remarquable que *les potentiels ainsi mesurés soient du même ordre de grandeur que celui d'une électrode de nickel, dans le sulfate de nickel à l'air* : nous avons en effet trouvé dans ces conditions (*voir p.* 38) un potentiel de + 0,07 à + 0,10 volt. Nous sommes donc fondé à supposer que cette couche, stable dans les acides, est de même nature que celle produite sur le nickel par l'action de l'air.⁺

⁺) Ceci est à rapprocher de l'observation de TRONSTAD et HOVERSTAD (183) qui ont montré par des mesures optiques que la couche formée à l'air s'épaississait après contact avec des oxydants.

Ainsi l'action du persulfate d'ammonium sur le nickel produirait un double recouvrement comprenant :

1^o Une couche constituée par un peroxyde ou son hydrate, couche soluble dans les acides et ne persistant que dans les électrolytes dont le pH est supérieur à une valeur déterminée, valeur dépendant elle-même de la concentration en nickel de l'électrolyte. A cette couche correspond la partie ABC de la courbe. En comparant cette fraction de la courbe à la droite *a a'* qui indique la variation théorique du potentiel d'une électrode d'oxyde, on voit que la couche est poreuse, et d'autant plus qu'on s'écarte davantage d'un point B où elle doit être complète.

2^o Une couche beaucoup plus stable, persistant quelle que soit l'acidité et qui doit être de même nature que celle produite par l'air ou l'oxygène sur le métal. A cette couche correspond la partie DE de la courbe. On constate que la variation du potentiel est tout à fait parallèle à celle d'une électrode d'oxyde (*b b'*). Comme elle est en outre indépendante de la concentration en ions Ni^{++} elle doit constituer un recouvrement pratiquement complet.

S'il n'y a pas d'ambiguïté sur la nature de la première couche, constituée évidemment par un oxyde supérieur du nickel celle de la seconde reste par contre difficile à déterminer : pour les raisons que nous venons d'exposer, nous croyons qu'elle est identique à celle produite par l'air, et celle-ci a été l'objet de très nombreuses discussions que nous avons rapportées dans la première partie de ce travail.

Comme nous l'avons montré, l'idée qu'il s'agirait d'une couche d'oxyde ordinaire du nickel est difficilement soutenable en raison de sa stabilité particulière et de son insolubilité dans des solutions même assez fortement acides : la nature physique de cet oxyde devrait être en tous cas notablement différente de celle de la couche extérieure de peroxyde. Nous devons rappeler ici que la stabilité de la couche formée à l'air est telle qu'elle n'est pas complètement éliminée par un double recuit dans l'hydrogène et dans le vide, ou tout au moins, si elle est détruite par l'hydrogène, qu'elle se reforme pendant le recuit dans le vide même très élevé (inférieur à 1 mm Mercure) : nous avons montré en effet qu'il faut encore un séjour prolongé dans l'électrolyte ou, le contact avec du mercure pour amener le métal dans son état normal.

De nombreux exemples de la stabilité de cette couche ont été antérieurement donnés. Il ne peut donc s'agir d'une simple couche d'oxyde. Nous devons admettre que le recouvrement est très solidement adhérent au métal, dont il forme même un constituant. Ceci nous ramène à la notion d'adsorption ou plus exactement de « Chemisorption » ou « adsorption chimique », c'est-à-dire d'adsorption avec saturation des valences libres superficielles du métal, adsorption non réversible et présentant tous les caractères de la formation d'un composé chimique. Nous retrouvons ainsi l'idée déjà brièvement exposée plus haut (p. 56) et dont nous reprendrons la discussion dans l'examen général de nos résultats.

CHAPITRE V

PASSIVATION ELECTROCHIMIQUE

Nous ne prétendons pas faire ici une étude complète des phénomènes anodiques dont résulte la passivation électrochimique. Cette étude a été poussée très loin par W. J. MULLER et elle l'a conduit à une théorie, que nous avons exposée dans la première partie de ce travail et qui constitue certainement la meilleure représentation des faits dont nous disposons aujourd'hui.

Nous rappellerons que d'après W. J. MULLER, le processus primaire de la passivation électrochimique consiste en une protection du métal par une couche du produit de réaction anodique, arrivé à saturation dans l'électrolyte contigu au métal et qui se dépose sur celui-ci. Le courant qui continue de passer à travers les pores de la couche atteint alors une densité de courant très élevée qui peut donner naissance à un second processus de passivation, comportant le dégagement d'oxygène et, dans certains cas, la dissolution du métal avec une valence plus élevée, cette dissolution à haute valence étant attribuée à une modification dans la structure électronique du métal.

Nous n'envisagerons dans ce chapitre que la seconde partie de ce processus de passivation, nous proposant de voir si une relation existe entre ces phénomènes anodiques qui sont en fait des processus d'oxydation, et la passivation chimique produite par les oxydants, telle que nous l'avons étudiée dans le chapitre précédent.

Nous pouvons, en premier lieu, nous poser la question suivante : la passivation anodique, indépendamment de la phase « protection mécanique », ne peut-elle pas être considérée comme résultant de l'action sur le métal d'un oxydant prenant naissance dans l'électrolyte par suite de la haute densité de courant?

Le fait de la production d'un oxydant dans l'électrolyte, par processus anodique avec électrode inattaquable, est connu depuis longtemps et a même reçu de nombreuses applications industrielles. Aussi n'y insisterons-nous pas. Nous rappellerons seulement la production de persulfate dans l'électrolyse des solutions sulfuriques, montrée par BERTHELOT ¹⁹¹⁾. Mise au point depuis, elle fait maintenant l'objet d'une importante industrie, à laquelle se joint celle des divers per-sels.

On peut donc très logiquement supposer que la passivation du métal résulte de l'action de l'oxydant produit de cette manière, et qu'elle est ainsi identique au processus mis en évidence dans le chapitre précédent.

Nous nous sommes donc proposé de voir par les expériences suivantes s'il y a une relation entre cette formation d'oxydant dans la région anodique et la passivation du métal.

Nous avons électrolysé une solution acide de sulfate de sodium (normale en acide sulfurique et saturée de sulfate de sodium), entre deux électrodes de nickel. La solution est placée dans un tube en U, entouré lui-même d'une assez grande quantité d'eau pour empêcher un échauffement trop considérable.

Pour mettre en évidence la présence éventuelle d'un oxydant dans le compartiment anodique, nous prélevons une quantité déterminée d'électrolyte (2 cc.) que nous ajoutons à une quantité mesurée d'une solution de sulfate ferreux titrée (1 cc.). Après une très courte ébullition nous déterminons l'excès de sulfate ferreux avec une solution de permanganate de potassium telle que 1 cc. corresponde à 1 mg d'oxygène. Nous connaissons ainsi par différence la quantité d'oxydant formé. Dans tous ces essais la cathode était constituée par un fil de nickel (Merck) de 1 mm de diamètre enroulé en spirale.

1^o *Série d'essais.* — L'anode est un fil de nickel (Merck) de 1 mm de diamètre. La densité de courant est réglée soit en faisant varier l'intensité, soit en modifiant la longueur du fil immergé. Nous obtenons les résultats suivants :

Essai n ^o	Densité de courant	Temps	MnO ⁴ K consommé
	avant expérience		1,35 cc.
1	0,125 amp/cm ²	2'	1,35 cc.
		10'	1,35 cc.
2	0,500 amp/cm ²	2'	1,35 cc.
		10'	1,35 cc.
3	1,0 amp/cm ²	2'	1,35 cc.
		10'	1,34 cc.
4	1,2 amp/cm ²	2'	1,33 cc.
		10'	1,32 cc.

Les différences constatées sont trop faibles pour permettre de conclure à la production d'oxydant, mais nous notons en même temps l'apparition dans le compartiment anodique d'une légère coloration rose. Il y a formation de permanganate de sodium, due à la présence dans le fil de nickel d'une petite quantité de manganèse^{+) :} le permanganate est produit par la dissolution anodique à haute valence de ce manganèse. Nous observons d'autre part, par voie chimique la présence de ce manganèse dans le nickel et nous trouvons $Mn = 0,25 \%$.

Nous avons là un nouvel exemple de la dissolution du manganèse à l'état de permanganate, dissolution plusieurs fois signalée, mais jamais croyons-nous, avec des teneurs aussi faibles.

Des résultats tout à fait analogues ont été obtenus en employant comme anode :

1^o Un fil de nickel (Poulenc) de 0,5 mm de diamètre contenant 1,08 % manganèse.

2^o Un cube découpé dans une plaque (*voir p. 43*) contenant 0,19 % manganèse.

(+) On sait en effet qu'on ne peut rendre le nickel malléable qu'en le débarrassant complètement de l'oxyde formé au cours de l'élaboration et qu'on emploie très généralement le manganèse comme désoxydant.

Dans les deux cas, nous observons la formation de permanganate pour une densité de courant du même ordre (1,14 et 1,20 amp/cm²).

Ainsi dans tous ces essais le seul processus d'oxydation que nous ayons mis en évidence est la formation du permanganate. Avant que ce corps n'apparaisse nous n'avons pu, malgré un très fort dégagement d'oxygène avec odeur d'ozone, montrer la présence d'acide persulfurique ni par le réactif benzidine en solution acéto-alcoolique, ni par la solution d'iodure de potassium amidonnée. Seul ce dernier réactif, mis directement dans le compartiment anodique dès la rupture du courant, permet de constater un faible bleuissement qu'il faut attribuer à l'ozone plutôt qu'à l'acide persulfurique.

2° *Série d'essais.* — L'anode est cette fois en nickel pur, exempt de manganèse, nous noterons que ce métal est friable et très difficile à travailler. Nous employons un cylindre de 1 cm de diamètre, dont une des bases est soigneusement polie, de manière à avoir une surface bien déterminée. Un fil de platine fixé autour du cylindre assure le transport du courant et la surface du cylindre à l'exception de la base polie, est recouverte de picéine pour l'isoler de l'électrolyte.

L'électrode ainsi préparée a une surface libre exactement connue et il est facile de calculer la densité de courant. Les essais sont conduits de la même manière que dans la série précédente; ils ont donné les résultats suivants :

Essai n°	Densité de courant	Temps	MnO ⁴ K consommé
1	1,28 amp/cm ²	2'	1,35 cc.
		5'	1,35 cc.
		10'	1,45 cc.
		20'	1,45 cc.
		30'	1,48 cc.
2	2 amp/cm ²	2'	1,38 cc.
		4'	1,38 cc.
3	3 amp/cm ²	1'	1,40 cc.

Ainsi, dans tous ces essais la consommation de permanganate est plus grande après quelques temps d'électrolyse, ce qui, à première vue, pourrait faire penser à la production d'un réducteur. Mais ceci s'explique beaucoup plus simplement par le fait que la légère coloration verte de l'électrolyte, produite par la dissolution du nickel, gêne l'appréciation de l'instant où apparaît la coloration rose du permanganate. Nous avons en effet vérifié que l'addition de petites quantités de sulfate de nickel à la solution de sulfate ferreux provoquait des écarts de l'ordre de ceux observés ci-dessus dans l'appréciation de la fin de réaction, et ceci est d'autant plus sensible que nous opérons avec une solution très diluée de permanganate.

Nous avons alors repris ces essais en cherchant à caractériser qualitativement la présence éventuelle d'un oxydant par le réactif à l'iodure de potassium amidonné. Dans les mêmes conditions de densité de courant et de temps indiquées ci-dessus, une petite quantité de l'électrolyte était prélevée sans interrompre le courant, et ajoutée à quelques

centimètres cubes de réactif. Dans aucun cas nous n'avons observé de bleuissement de l'amidon : il ne se forme donc jamais, au cours de ces essais, d'oxydant stable dans le compartiment anodique.

Ce fait est d'autant plus surprenant que nous opérons avec des densités de courant considérables, bien supérieures à celles utilisées industriellement, par exemple pour la fabrication des persulfates. On emploie alors en effet, avec des électrodes de platine, des densités de courant de 25 à 30 ampères/dm², alors que nous avons opéré avec 120 à 300 amp/dm². Nous avons d'ailleurs vérifié, en reproduisant les essais ci-dessus dans des conditions identiques mais avec anode de platine ou d'or, qu'il y avait effectivement formation d'oxydant, même avec des densités de courant notablement plus faibles que celles utilisées avec le nickel.

Nous arrivons ainsi à l'importante conclusion suivante : *dans l'électrolyse d'une solution acide de sulfate de sodium avec anode de nickel pur, il n'y a jamais production d'un oxydant stable*, et ceci bien que l'anode soit passive comme le montre l'abondant dégagement d'oxygène. Nous noterons cependant que cette anode passive continue à se dissoudre sensiblement comme cela a été déjà signalé, cette dissolution paraissant nettement plus forte avec le nickel pur qu'avec celui contenant de petites quantités de manganèse[†]).

Nous avons vérifié d'autre part que les résultats étaient exactement les mêmes en substituant à la solution acide de sulfate de sodium :

— Une solution neutre de sulfate de sodium;

— Une solution neutre de sulfate de nickel.

Dans l'un et l'autre cas, nous n'avons pu observer aucun bleuissement de l'iodure de potassium amidonné, si ce n'est dans le compartiment anodique lui-même et immédiatement après la rupture du courant, ce qui doit être attribué à la présence de traces d'ozone, instable en milieu aqueux.

3^e Série d'essais

A. — Nous avons opéré cette fois en milieu alcalin.

Electrolyte : solution de soude N/2 saturée de sulfate de sodium.

Anode : cylindre de nickel pur préparé comme ci-dessus.

La recherche d'oxydant était faite d'une part avec le sulfate ferreux et d'autre part avec l'iodure de potassium, après acidification de l'électrolyte prélevé :

Avec une densité de courant de 1,2 amp/cm, la présence d'un oxydant est très nettement mise en évidence après 3 minutes d'électrolyse : consommation de permanganate de 1,20 au lieu de 1,30 cm³ et bleuissement du réactif ioduré.

Ainsi, *en milieu alcalin, dans des conditions telles qu'il ne peut pas se former de sel de nickel soluble, on constate la formation très nette d'oxydant.*

Quel est l'oxydant formé ici? Nous croyons, pour les raisons suivantes qu'il s'agit de peroxyde de nickel. S'il n'y a pas production d'un sel soluble de nickel, par suite

†) Cette différence doit être attribuée à ce que le nickel pur, très friable, se désagrége en une poudre très fine qui tombe dans l'électrolyte acide et réagit chimiquement avec lui. On voit en effet se dégager de ces particules de très fines bulles qui doivent être de l'hydrogène se formant suivant le processus classique :



Il est possible en outre que le permanganate formé dans ce cas accroisse la passivation de l'anode.

de l'alcalinité de la solution, il y a cependant attaque de l'anode et formation d'hydrate de nickel qui se répand dans l'électrolyte. Une partie de cet hydrate doit être transformé par le processus anodique en peroxyde, dont la quantité serait toutefois trop faible pour qu'il soit décelable par sa coloration. Nous n'aurions en effet, d'après les chiffres ci-dessus, que 0,25 mg de NiO_2 par cm^3 d'électrolyte, au milieu d'une masse beaucoup plus importante d'hydrate vert. Nous pouvons noter en outre qu'après l'expérience, nous avons constaté que la surface du métal était noircie et ce ne peut être que par une couche de peroxyde. Enfin la formation de peroxyde dans le compartiment anodique a été antérieurement démontrée (voir en particulier W. J. MULLER) et nous en trouverons plus loin d'autres exemples.

Cette constatation nous conduirait à la conclusion qu'il n'y a production d'un oxydant stable que s'il existe dans l'électrolyte un corps assez facilement oxydable. Dans le cas présent, ce corps serait l'hydrate de nickel qui serait transformé par la réaction anodique en peroxyde. Cela voudrait dire que s'il n'y a pas production directe d'oxydant dans l'électrolyte, celui-ci a cependant un pouvoir oxydant transitoire c'est-à-dire qu'il peut s'y produire une oxydation et que l'oxydant formé ne l'est que par une réaction secondaire. Il est très vraisemblable que ce « pouvoir oxydant transitoire » est dû à la présence d'un corps instable, très probablement l'ozone.

B. — Pour confirmer cette hypothèse, nous avons repris nos essais d'électrolyse en solution acide, mais en ajoutant à la solution un corps oxydable, en l'espèce du sulfate ferreux.

L'électrolyte a cette fois la composition suivante :

Acide sulfurique	N/10.
Sulfate de sodium	saturé.
Sulfate ferreux	1,5 gr/lit.

2 cm^3 de cet électrolyte consomment 1,38 cc. de permanganate. L'anode est toujours un cylindre de nickel pur et la densité de courant est égale à 1,28 amp/ cm^2 .

Nous constatons alors que la quantité de permanganate consommé tombe à 1,25 cc. après deux minutes d'électrolyse.

Ainsi, dans les mêmes conditions où aucun oxydant stable n'était produit, un processus d'oxydation avec formation de sulfate ferrique a lieu et nous trouvons là une confirmation de notre hypothèse précédente : *la production d'un oxydant stable (ici sulfate ferrique) est une réaction secondaire et ne se produit que si l'électrolyte contient un corps aisément oxydable (ici sulfate ferreux).*

C. — A l'appui de ces conclusions nous pouvons encore présenter les expériences suivantes :

1° Nous avons électrolysé de la même manière une solution de sulfate de sodium contenant de l'acide sulfurique et une petite quantité de sulfate de manganèse. L'anode était en nickel pur, exempt de manganèse. La densité de courant était du même ordre que ci-dessus. Nous avons observé dans ces conditions l'apparition dans le compartiment anodique, après moins d'une minute d'électrolyse, de la coloration rose caractéristique du permanganate. Nous mettons ainsi de nouveau en évidence le pouvoir oxydant d'un

électrolyte où ne s'observe, en l'absence de sulfate de manganèse, la production d'aucun oxydant stable⁺⁾ .

2° Nous avons électrolysé dans les mêmes conditions le liquide suivant :

Eau	50 cc.
Acide citrique	10 gr.
Solution de soude ($d = 1,35$) ...	50 cc.
Sulfate ferrique	0,1 gr.

Même anode et même densité de courant que ci-dessus.

Après moins d'une minute, nous observons l'apparition dans le compartiment anodique de la coloration rouge vineux caractéristique des ferrates.

3° Le même essai a été fait avec l'électrolyte suivant :

Solution N/100 d'acide arsénieux	100 cc.
Sulfate de sodium	5 gr.

un cm³ de cet électrolyte correspondait à 1,06 cm³ de solution d'iode.

Après trois minutes d'électrolyse, 1 cm³ du liquide est prélevé : il ne consomme plus que 0,90 cc. de solution d'iode. Une partie de l'acide arsénieux a donc été oxydé.

4° Nous avons opéré de la même manière avec la solution :

Eau	100 cc.
Sulfate de sodium	5 gr.
Ammoniaque	10 gouttes.

Après une minute d'électrolyse, nous pouvons mettre nettement en évidence la présence de nitrate par le réactif brucine-sulfurique : il y a eu oxydation de l'ammoniaque.

Tous ces essais sont parfaitement concordants : ils révèlent la formation d'un oxydant instable, réagissant ensuite sur l'électrolyte pour donner naissance, s'il y a lieu, à un oxydant stable. Mais contrairement à ce qui se passe avec le platine, il n'y a pas production directe de cet oxydant stable : il ne naît que par réaction secondaire.

Les expériences ci-dessus permettent de conclure que l'oxydant intermédiaire doit être l'ozone dont ce sont là en effet les réactions les plus caractéristiques. Il est d'ailleurs remarquable que l'action de l'ozone sur les divers sels métalliques est identique à celle de l'oxydation anodique : formation de peroxyde dans des solutions de sels de plomb (RIESENFELD et EGIDIUS ¹⁹⁴) ou de nickel (JANNASCH et GOTTSCHALK ¹⁹⁵), transformation des sels manganoux en sels manganiques ou en permanganate (MAQUENNE ¹⁹⁶), des sels ferreux en sels ferriques et de ceux-ci en ferrate (en solution alcaline), des sels chromiques en chromates et bichromates (JANNASCH et GOTTSCHALK).

+) Nous noterons que cette formation de permanganate ne s'observe que s'il y a très peu de sel manganoux en solution. Dans le cas contraire, l'oxydation s'arrête à un stade inférieur : il y a production de peroxyde, peut-être par réaction du permanganate formé sur l'excès de sel manganoux.

Il y a ainsi identité entre l'action de l'ozone et celle de l'oxydation anodique : il est indubitable que l'ozone est l'agent immédiat de ces oxydations.

Les résultats dont nous venons de rendre compte aboutissent à deux conclusions très importantes :

1^o En présence d'une anode soluble même incomplètement, il n'y a pas production directe d'oxydant stable comme cela se produit avec une anode insoluble, en platine par exemple. Lorsqu'il naît un oxydant, c'est seulement par action secondaire de l'ozone, instable en présence d'eau, sur un corps oxydable présent dans l'électrolyte, sulfate ferreux ou manganoux par exemple.

2^o La formation de permanganate ou de ferrate n'est pas liée à la présence de manganèse ou de fer dans le métal servant d'anode. Elle se produit en l'absence de ces métaux, pourvu que l'électrolyte contienne un de leurs sels.

Ces conclusions sont très importantes parce qu'elles permettent de donner une représentation satisfaisante de la seconde phase de la passivation — production d'un sel à haute valence du métal anodique — processus dont l'interprétation s'était révélée difficile et qui avait été, comme nous l'avons exposé, une des premières objections élevées contre la théorie de la couche d'oxyde (HITTORF).

Nous avons dit, dans la première partie de cette étude, que d'après les plus récents travaux de W. J. MULLER, la passivation anodique pouvait être considérée comme le résultat d'un processus double :

1^o Recouvrement du métal par un produit de réaction arrivant à saturation dans l'électrolyte, processus qui reste le seul dans le cas de beaucoup de métaux;

2^o Dissolution du métal avec formation d'un sel à haute valence, pouvant s'hydrolyser et former sur le métal un nouveau recouvrement fait cette fois d'un peroxyde ou de son hydrate.

On admettait généralement depuis HITTORF que c'est le métal lui-même qui se dissout dans un état de haute valence par suite d'une modification de sa structure plus ou moins clairement expliquée et que W. J. MULLER pensait être une nouvelle répartition des électrons entre les deux couches extérieures.

En réalité nos essais montrent qu'il n'y a nul besoin de supposer une telle modification du métal ni même sa dissolution directe dans un état de valence plus élevée.

S'il se produit en effet un tel sel, *c'est non par dissolution directe, mais par action secondaire de l'ozone formée à l'anode sur le produit primaire de réaction qui, dans tous les cas, est un sel du métal à la valeur ordinaire.* Ainsi la production de permanganate dans une électrolyse avec anode de manganèse ou d'un métal en contenant même très peu (comme nous l'avons vu pour le nickel malléable) ne provient nullement de la dissolution du manganèse à l'état heptavalent : le manganèse doit se dissoudre, quelle que soit la densité de courant, à l'état de sulfate manganoux, et ce sulfate manganoux est à son tour oxydé en permanganate par l'ozone naissant à l'anode.

Nous dirons de même que la formation de peroxyde de nickel à l'anode, n'est nullement due à la dissolution de ce métal à l'état tétravalent avec formation de sulfate nickeliqye immédiatement hydrolysé, mais bien à l'oxydation par l'ozone du sulfate ou de l'hydrate bivalent ordinaire. Nous avons mis en évidence à plusieurs reprises cette

formation de peroxyde et nous rappellerons à ce sujet les résultats de notre étude sur l'action des oxydants sur le nickel et sur la solution de son sulfate.

Ainsi se trouve expliquée d'une manière simple la seconde phase du processus de passivation, qui consiste non en une modification du métal, mais seulement en une réaction secondaire dans l'électrolyte.

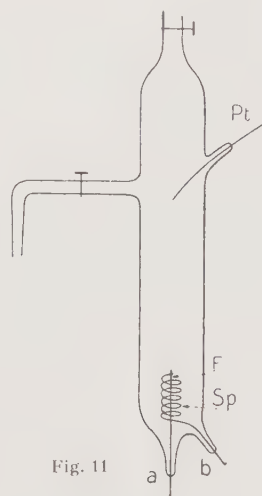
La passivation se trouve ainsi entièrement réduite en un phénomène de protection ayant son origine dans l'électrolyte, protection due à un recouvrement dont la nature est très variable et qui peut être constitué par un produit soluble, mais localement en sursaturation, aussi bien que par un oxyde ou un peroxyde. Il est évident aussi que les oxydants éventuellement produits par réaction secondaire dans l'électrolyte, agiront sur le métal de la manière que nous avons décrite dans le chapitre précédent et que l'oxygène lui-même diffusé dans le liquide, ou se trouvant dans un état plus particulièrement actif sur la surface même du métal, pourra agir comme le fait l'air, ou avec plus d'intensité encore.

Mais la passivation électrochimique est avant tout et dans tous les cas un processus de protection que l'on peut considérer comme extérieur au métal lui-même et provenant exclusivement des modifications de l'électrolyte.

L'étude des phénomènes anodiques pose encore une seconde question, et la réponse qui y sera faite pourra fournir une confirmation à nos conclusions précédentes. Nous avons dit précédemment que la passivation entraînait un déplacement du potentiel électrolytique de métal vers les valeurs positives et nous avons montré, dans le cas particulier de la passivation par les oxydants, à quelle cause devait pouvoir se rapporter cette variation. Nous pouvons dès lors nous demander si le déplacement de potentiel, observé après traitement anodique, n'est pas le simple résultat des modifications de l'électrolyte et non celui d'une altération du métal lui-même.

Pour répondre à cette question nous nous sommes proposé d'étudier non seulement les variations du potentiel du métal directement polarisé mais aussi celles d'une électrode placée dans son voisinage mais dans laquelle le courant ne passe pas.

Le dispositif expérimental est le suivant (*fig. 11*) : l'anode est un fil de nickel (Merck) de diamètre 1mm, enroulé en spirale *Sp* et relié à l'extérieur par un fil de platine à travers l'appendice *b*. La cathode est un fil de platine placé à la partie supérieure du tube. Dans l'axe de la spirale, est placé en outre un fil de nickel, vertical, sans aucun contact avec la spirale et relié également avec l'extérieur par un fil de platine à travers l'appendice *a*. Entre ce fil et la spirale la distance est d'environ 3 mm. Nous nous proposons de mesurer les variations du potentiel du fil *F*, qui n'est pas lui-même polarisé, et de montrer par là les modifications de l'électrolyte. Celui-ci est une solution normale de sulfate de nickel, neutralisée, identique à celle qui nous a servi pour les mesures de potentiel du nickel. Elle est débarrassée d'air par ébullition dans le vide. Avant l'expérience, les potentiels du fil et de la spirale sont voisins de — 0,19 (par rapport à l'électrode normale à hydrogène).



1^o *Essai* : tension appliquée = 1 volt.

densité de courant initiale à l'anode : 0,2 milliamp/cm².

l'intensité baisse lentement et la densité de courant se stabilise après 1/4 d'heure vers 0,05 m.amp.

Pendant que le courant passe dans la spirale, le potentiel du fil F se maintient vers — 0,09 soit un peu moins négatif que le potentiel primitif. Après interruption du courant (durée de l'essai = 5 heures), le potentiel baisse lentement et après 15 h. rejoint la valeur primitive.

Il n'y a pas eu dans cet essai de passivation de l'anode et les variations de potentiel peuvent se rapporter simplement à des modifications du pH de l'électrolyte, modifications s'atténuant lentement par diffusion.

2^o *Essai* : tension appliquée = 2,7 volts.

densité de courant initiale à l'anode : 1,6 milliamp. cm².

l'intensité baisse rapidement, atteint en 15 secondes une densité de courant de 1,1 et reste alors pratiquement constante.

Pendant le passage du courant le potentiel du fil est toujours supérieur à 1,35 volt La polarisation de ce fil, *dans lequel ne passe aucun courant, est donc considérable*. Elle est pratiquement instantanée, comme celle de l'anode elle-même.

Après interruption du courant, nous avons mesuré les potentiels et obtenu les résultats suivants :

temps :	1'	E du fil = — 0,04	E de Sp = + 0,05
	10'	— 0,06	— 0,07
	1 h.	— 0,10	— 0,12
	2 h.	— 0,12	— 0,15
	15 h.	— 0,20	— 0,21

Ainsi, le potentiel du fil, dans lequel n'a pas passé le courant, suit les mêmes variations que celui de l'anode : le retour à l'équilibre après la fin de la polarisation est même un peu plus lent.

3^o *Essai* : tension appliquée = 5,5 volts.

densité de courant initiale à l'anode = 4 milliamp/cm².

l'intensité de courant baisse d'abord lentement ($i/s = 3$ après 6 mn) puis brusquement ($i/s = 2$ en quelques secondes). A ce moment apparaît un très léger dégagement d'oxygène l'intensité se relève lentement, le dégagement gazeux disparaissant lorsque $i/s = 2,5$. Il y a ensuite oscillation entre 2 et 2,5.

Pendant toute la durée de l'électrolyse, les potentiels de l'anode et du fil témoin F sont supérieurs à + 1,35.

Après interruption du courant, nous avons :

temps :	1'	E du fil = + 0,21	E de Sp = + 0,12
	30'	+ 0,17	— 0,13
	1 h.	+ 0,15	— 0,15
	3 h.	+ 0,12	— 0,16
	18 h.	— 0,08	— 0,20

Cet essai confirme le précédent, les différences étant amplifiées : le fil dans lequel le courant ne passe pas reste nettement plus altéré, au point qu'il ne peut plus retrouver son état primitif d'équilibre, tandis que l'anode y revient parfaitement. Il y a cette fois nettement passivation du fil : nous retrouvons des valeurs de même ordre que le potentiel à l'air ou encore que le potentiel de la couche stable mise en évidence dans la passivation par les oxydants (*voir pages 73 et 74*).

Il y a donc indubitablement modification de l'électrolyte et c'est cette modification qui provoque la passivation du métal et non le courant lui-même. Cet essai est donc tout à fait caractéristique. La spirale servant d'anode n'est elle-même pas passivée d'une manière stable. Ceci peut paraître surprenant, mais doit s'expliquer simplement par le fait que la dissolution anodique provoque un renouvellement constant des surfaces, et s'oppose ainsi à la formation d'une couche stable.

4° *Essai* : tension appliquée : 11,2 volts.

densité de courant initiale à l'anode : 8 milliamp. /cm².

l'intensité reste à peu près constante pendant toute la durée de l'essai, la densité de courant variant de 8 à 9 milliampères. Très léger dégagement d'oxygène par moment.

De l'hydrate se forme sur la cathode et tombe au fond du tube; simultanément, on voit le fond du tube se remplir d'un peroxyde noir, dont la présence est évidemment liée au phénomène anodique, puisqu'il apparaît dans l'appendice *b* et non dans l'appendice *a*, et qui doit provenir de l'oxydation par l'ozone de l'hydrate tombant de la cathode, ou même de l'électrolyte lui-même. L'essai est arrêté après deux heures.

Après interruption du courant, nous notons :

temps : 1'	E du fil = + 0,05	E de Sp = + 0,01
3 h.	+ 0,03	— 0,07
6 h.	+ 0,02	— 0,08
20 h.	— 0,01	— 0,10

Cet essai confirme les précédents : l'altération du métal est seulement un peu plus stable la moins grande durée de l'essai influençant seulement le potentiel déterminé dès rupture du courant.

5° *Essai* : tension appliquée : 28,5 volts.

densité de courant initiale à l'anode : 16 milliampères par cm².

On observe dès le début un abondant dégagement d'oxygène. La densité de courant augmente assez rapidement et après un quart d'heure devient égale à 22 milliampères. On constate en même temps un important dégagement de chaleur et c'est évidemment à l'augmentation de conductibilité de l'électrolyte due à cet échauffement qu'il faut rapporter l'accroissement de la densité de courant. En raison même de cet échauffement, la durée de l'essai est limitée à 1/4 d'heure.

Dès interruption du courant, on reprend les mesures de potentiel et l'on trouve :

temps : 1'	E du fil = — 0,03	E de Sp = + 1,18
15'	+ 0,0	+ 1,08
30'	+ 0,05	+ 1,04
1 h.	+ 0,09	+ 1,01
2 h.	+ 0,13	+ 0,98
3 h.	+ 0,18	+ 0,95
7 h.	+ 0,19	+ 0,42
9 h.	+ 0,20	+ 0,41
24 h.	+ 0,27	— 0,10
54 h.	+ 0,25	— 0,13

Ces résultats sont particulièrement caractéristiques et peuvent s'interpréter de la manière suivante :

1° *Spirale anodique.* — Il y a une très forte passivation accompagnée d'ailleurs du noircissement du métal. Il est remarquable que le potentiel mesuré à ce moment est de l'ordre de ceux trouvés avec les oxydants forts, permanganate ou persulfate (*voir t. 8, p. 68*). Il correspond évidemment au recouvrement du métal par une couche, cette fois parfaitement visible, de peroxyde, qui a son origine dans l'oxydation par l'ozone, du sulfate de nickel en sulfate nickelique immédiatement hydrolysé. Ceci confirme entièrement les conclusions que nous avons présentées à la suite de nos mesures en présence d'oxydant. Cette couche n'est plus entretenue après rupture du courant : elle se décompose lentement, en raison de l'instabilité du peroxyde, et à cette décomposition correspond une baisse du potentiel qui tend à revenir vers la valeur d'équilibre normale. Il est remarquable également que, dans cette baisse de potentiel, aucun arrêt ne marque la seconde phase de la passivation par les oxydants c'est-à-dire la production de la couche stable. Nous croyons qu'il faut attribuer ceci, comme nous l'avons déjà fait observer, à la dissolution anodique du métal, qui provoque un renouvellement constant de la surface après avoir détruit la couche primitive formée à l'air, le dégagement gazeux contribuant à la destruction mécanique de cette couche. Ceci est à rapprocher du fait assez surprenant au premier abord, signalé par EVANS et par W. J. MULLER de l'*activation* d'un métal par traitement *anodique*.

2° *Fil central.* — Le fil, qui n'a pas subi la polarisation anodique directe, se comporte évidemment d'une manière toute différente de l'anode. Tout d'abord il n'est pas recouvert d'une couche de peroxyde et ainsi ne présente pas de potentiel très positif. D'autre part, la couche primitive formée à l'air n'a pas été détruite par dissolution anodique, de sorte que l'électrolyte étant chargé d'oxygène, nous retrouvons des valeurs de l'ordre du potentiel à l'air. Ce potentiel se relève lentement jusqu'à un maximum atteint après 24 heures, et nous attribuons ce relèvement à la diffusion lente de l'oxygène provenant de la décomposition du peroxyde sur l'anode voisine. Ainsi la couche primitive à l'air se trouve renforcée ou bien son potentiel s'établit vis-à-vis d'un électrolyte plus riche en oxygène, ce qui tend à la rendre plus positif.

On pourrait objecter à ceci que l'oxygène ainsi diffusé devrait agir d'abord sur l'anode; mais en fait, la couche formée habituellement à l'air et qui dans ce cas a été détruite par la dissolution anodique ne doit pas pouvoir se reformer au contact d'un

électrolyte, idée conforme au fait que le simple séjour dans l'électrolyte suffit déjà à altérer la couche primitivement formée (*voir 2^e partie*, conclusions du chapitre 2), et c'est pour cela que l'anode ne subit pas la passivation que nous avons attribuée à une couche stable.

La passivation du fil F ne doit pas être attribuée à l'ozone ou à des oxydants stables prenant naissance dans l'électrolyte : ces corps provoqueraient en effet, comme nous l'avons vu, la formation d'une couche de peroxyde et nous aurions un potentiel nettement plus positif. Au contraire, le potentiel est du même ordre que celui attribué par l'air et nous devons conclure qu'il est le résultat d'une altération superficielle de même nature et particulièrement stable, provoquée par l'oxygène gazeux.

Ces conclusions confirment ainsi l'existence de deux sortes de passivation, comme nous l'avons mis en évidence dans l'étude relative aux oxydants ; la spirale anodique subit la passivation du premier type, par couche instable de peroxyde, tandis que le fil central est soumis à la seconde espèce de passivation, par modification stable de la surface.

Nos divers essais, faits dans des conditions variées, nous ont ainsi conduit à un ensemble de résultats parfaitement cohérents.

CONCLUSIONS GÉNÉRALES

Nous pouvons résumer ainsi les résultats de cette étude d'ensemble de la passivité du nickel :

- 1^o Le potentiel électrolytique du nickel dans une solution moléculaire et neutre de son sulfate peut être fixé à — 0,227 volt ($\pm 0,002$) à 20°.
- 2^o Ce potentiel n'est déterminé que dans des conditions bien délimitées de concentration en ions Ni^{++} et H^+ . En dehors de ces limites, on ne peut mesurer que le potentiel d'une électrode plus ou moins parfaite d'hydrogène et c'est en particulier le cas pour tout électrolyte ne contenant pas d'ions du nickel.
- 3^o Ce résultat peut être généralisé aux autres métaux et on parvient ainsi à la conclusion que le potentiel de tous les métaux se trouvant à partir du fer dans la série des tensions ne peut en aucun cas être déterminé avec certitude.

En ce qui concerne plus spécialement les phénomènes de passivité :

- 4^o Le séjour à l'air provoque une altération superficielle du métal, qui le rend noble ; cette altération est extrêmement stable et elle n'est qu'atténuée mais non supprimée par un des traitements suivants :
 - Séjour dans une solution désaérée, concentrée de sulfate de nickel, une très légère acidité ($\text{pH} = 4$ à 5) favorisant cette activation ;
 - Contact du mercure ;
 - Recuit dans l'hydrogène suivi d'un recuit dans le vide ;
 - Recuit dans le vide ou dans une atmosphère inerte ;
 - Traitement anodique modéré.

- 5° Les oxydants agissent sur le nickel en provoquant une double passivation devant correspondre à un double recouvrement. L'une attribue au métal un potentiel très positif, mais elle n'est stable que dans des conditions limitées, en particulier en ce qui concerne l'acidité. L'autre donne au métal un potentiel nettement moins élevé mais elle est d'une grande stabilité et paraît être de même nature que la couche formée par l'action de l'air.
- 6° La passivation anodique est au contraire simple et elle correspond au type à stabilité limitée. Elle ne comporte pas, comme on le croyait, de dissolution du métal avec une valence supérieure : l'apparition de sels du métal à degré d'oxydation élevé est seulement le résultat d'une réaction secondaire provoquée par l'ozone produit à l'anode.
- 7° Cette passivation anodique n'est pas accompagnée de la production d'un oxydant stable, autre que l'ozone, lorsqu'il s'agit d'une anode partiellement soluble, à moins qu'il n'y ait en solution un corps facilement oxydable. Aussi l'électrolyte n'agit-il sur un métal non polarisé directement qu'en lui attribuant la passivité du type stable, renforcement par l'oxygène dégagé de la couche antérieurement formée à l'air.

Du point de vue des théories de la passivité, le résultat essentiel de cette étude est d'une part d'avoir montré que ce que l'on attribuait à une dissolution à haute valence du métal, n'est en réalité qu'une réaction secondaire d'oxydation, et d'autre part d'avoir mis en évidence la double nature des phénomènes de passivité, et ceci nous rapproche des idées de FOERSTER, lorsqu'il distingue ses deux types de passivité mécanique et chimique.

La première est celle que nous voyons apparaître lorsque le métal est traité par un oxydant dans des solutions alcalines ou peu acides ou encore lorsqu'il est polarisé anodiquement — passivité instable, extérieure en quelque sorte au métal et qui dans le cas du nickel, est due au recouvrement par une couche de peroxyde (ou de son hydrate), couche en général grossière, poreuse et non adhérente au métal. En raison de son instabilité même, elle ne saurait constituer une protection efficace du métal. Cette passivité est de même nature que toutes celles provoquées par des recouvrements d'autre espèce, tels que ceux produits dans la première phase de la passivation anodique d'après W. J. MULLER. C'est sans doute une couche de cette sorte qui fut isolée par U. R. EVANS dans ses expériences célèbres.

La seconde est au contraire d'une très grande stabilité. C'est celle qui apparaît par le simple contact de l'air ou d'un milieu oxygéné ou après traitements par les oxydants. Elle peut coexister dans ce dernier cas avec la première qui peut même la dissimuler pour ne la laisser apparaître que dans les circonstances où elle est elle-même détruite (acidité suffisante, par exemple).

En raison de sa grande stabilité, elle protège le métal effectivement et d'une manière durable, et constitue ce que au début de cet exposé, nous avons appelé « passivité chimique proprement dite ». Elle est indubitablement liée à un phénomène d'oxydation et n'en est pas séparable.

Comme nous l'avons exposé, les propriétés du métal ainsi passivé sont inconciliables avec l'hypothèse d'un recouvrement simple par une couche d'oxyde ordinaire, qui devrait être détruit dans des circonstances où, en fait il persiste, et qui d'autre part, devrait rester inaltéré dans des cas où le recouvrement est en réalité modifié. Nous citerons en particulier l'activation partielle par simple contact avec un électrolyte contenant les ions du métal et, au contraire la persistance après traitement par l'hydrogène. Il y a donc à la fois grande stabilité et destruction partielle par de simples actions physiques.

Nous devons donc revenir à l'idée de l'adsorption soit de l'oxygène, soit peut-être de l'oxyde lui-même, mais d'une adsorption non-réversible, c'est-à-dire de ce qu'on a appelé « adsorption chimique » ou « chemisorption » caractérisée par une très grande stabilité de la liaison entre adsorbé et adsorbant.

LANGMUIR ¹⁹²⁾ a décrit une adsorption de ce genre dans le cas de l'oxygène sur le tungstène ou sur le carbone, et le système argent-oxygène est également typique à ce point de vue : BENTON et ELGIN ¹⁹³⁾ ont montré que de l'argent en poudre ayant adsorbé à la température ordinaire 12,8 cc. d'oxygène, n'en restituait que 0,8 cc. par traitement par le vide. Le platine et les métaux de son groupe en offrent d'autres exemples.

C'est évidemment à une adsorption de ce type qu'il faut penser, adsorption qui est presque équivalente à une combinaison chimique, tout en ne présentant pas la même rigidité. Il n'y a plus de difficultés alors pour expliquer les modifications que subit cette couche : affaiblissement par diffusion partielle (actions électrostatiques) dans certains électrolytes, ou au contraire renforcement dans le cas d'oxydant augmentant la « pression » d'oxygène.

L'action du mercure elle-même s'explique aisément si l'on pense au pouvoir adsorbant considérable de ce corps et au déplacement d'équilibre que ceci peut provoquer^{†)}. Enfin la non-réduction par l'hydrogène peut parfaitement s'admettre si l'on considère que dans le cas de l'oxygène « chemisorbé » par le tungstène, un traitement par l'hydrogène au-dessus de 2500° est sans effet, tandis que l'oxyde WO³ est volatil dès 1200 à 1300° et réductible en dessous de 1000° (LANGMUIR).

Le corps ainsi adsorbé est-il dans le cas du nickel l'oxyde ou l'oxygène? Cette question ne peut pas recevoir de réponse et il faut d'ailleurs remarquer que dans l'état « chemisorbé » qui comporte une saturation des valences libres superficielles, la distinction devient bien subtile entre les deux états. Il n'y a plus, semble-t-il, qu'une différence d'intensité de réaction, et ceci doit expliquer le fait que les métaux puissent présenter des phénomènes de passivité variant de l'un à l'autre : les différences résident précisément dans l'énergie avec laquelle l'oxygène ou l'oxyde est fixé et retenu par le métal.

Telles sont les conclusions que nous croyons pouvoir tirer de cette étude d'ensemble des phénomènes de passivité. Nous ne prétendons certes pas avoir épuisé le

†) On sait en effet (d'après PASCAL, *Traité de Chimie minérale* T 8, p. 842) confirmé dans S.J. GREGG : *The adsorption of gases by solids* p. 82) qu'une surface de mercure liquide se formant au contact d'un gaz, adsorbe rapidement ce gaz et peut retenir une couche monomoléculaire avec une énergie « considérable ». On peut penser qu'en raison de cette « énergie considérable » des déplacements peuvent se produire avec les gaz adsorbés par d'autres métaux. Il faut rappeler à ce propos que le mercure, comme nous l'avons montré, rapproche le métal de son état d'équilibre aussi bien lorsque l'altération superficielle est due à l'hydrogène que lorsqu'elle provient de l'action de l'air.

problème, mais nous pensons que ces résultats sont de nature à apporter quelques lumières sur bien des points encore obscurs.

La confusion qui régnait sur tout le domaine de la passivité provenait sans doute de ce que la distinction ne fut pas suffisamment faite entre deux types de phénomènes essentiellement différents : d'une part, des recouvrements « mécaniques » de nature quelconque, extérieurs au métal, pouvant prendre naissance dans de multiples circonstances et qui constituent en particulier *l'unique* processus de passivation anodique et d'autre part, des recouvrements beaucoup plus intimes puisqu'ils intéressent la structure même de la surface métallique, mais aussi infiniment plus stables et qui, toujours liés à un phénomène d'oxydation, constituent la véritable passivité.

Ces deux sortes de processus peuvent apparaître simultanément et la nécessité de les dissocier dans toute étude de ces phénomènes, si l'on veut éviter les confusions de pensée, reste le premier enseignement que nous croyons devoir tirer de cette étude.

BIBLIOGRAPHIE

- 1) A. TRAVERS, conférence faite au Cercle d'Etudes des métaux de Saint-Etienne, *Revue indus. minérale* 1931 - 467.
- 2) F. FOERSTER, *Elektroch. wässriger Lösung*. 4^e Ed. 1923. 230.
- 3) KEIR, *Phil. Mag.* 80 - (1790) - 359.
- 4) BERGMANN, *Opuscula physica et chimica* 1783. p. 84.
- 5) WETZLAR, *Schweigger's Jour.* 49 - (1826) - 470; 50 - (1827) - 80, 129; 56 - (1829) - 206.
- 6) FECHNER, *Schweigger's Jour.* 53 - (1828) - 61, 129.
- 7) HERSCHELL, *Jour. Chim. Phys.* 54 - (1833) - 87.
Pogg. Ann. 32 - (1834) - 211.
- 8) SCHONBEIN, *Pogg. Ann.* 37 - (1836) - 390, 590; 38 - (1836) - 444, 492; 39 - (1836) - 137, 351; 40 - (1837) - 193; 41 - (1837) - 44, 55; 43 - (1838) - 1, 89, 104; 44 - (1838) - 70; 57 - (1842) - 63; 59 - (1843) - 152, 421.
- 9) FARADAY, *Phil. Mag.* 9 - (1836) - 53; 10 - (1837) - 175. *Pogg. Ann.* 53 (1841) - 328, 558.
- 10) ANDREWS, *Phil. Mag.* 3 - (1838) - 12, 305.
- 11) NICKLES, *C.R.* 37 - (1853) - 284.
- 12) BUFF, *Liebig's Ann.* 102 - (1857) - 265.
- 13) HITTORF, *Zeit. physik. Chem.* 25 - (1898) - 729; 30 - (1899) - 481; 34 - (1900) - 385.
Zeit. f. Elektroch. 4 - (1898) - 482; 6 - (1899) - 6; 7 - (1900) - 168.
- 14) A. TRAVERS et J. AUBERT, *Chimie et Ind.* 26 - (1931) - 1040.
- 15) U. R. EVANS, *Jour. Chem. Soc.* 1927 - 1020.
- 16) VARENNE C. R. 90 - (1880) - 998.
- 17) GAUTHIER et CHARPY, *C. R.* 112 - (1891) - 145.
- 18) H. L. HEATHCOTE, *Zeit. physik. Chem.* 37 - (1901) - 368.
- 19) H. L. HEATHCOTE, *Jour. Soc. Ch. Ind.* 26 - (1907) - 899.
- 20) U. R. EVANS, *Jour. Chem. Soc.* 1927 - 1036.
- 21) A. RENARD, *C.R.* 79 - (1874) - 159.
- 22) E. L. NICHOLS et W. S. FRANKLIN, *Amer. Jour. Sci.* (3) - 34 - (1887) - 420.
- 23) MUTAFTSCHIEW, *Zeit. f. Elektroch.* 35 - (1929) - 861.
- 24) P. SEDERHOLM, *Zeit. physik. Chem. A.* 138 - (1928) - 124.
- 25) U. R. EVANS, *Jour. Chem. Soc.* 1930 - 478.
- 26) J.-B. SENDERENS, *Bull. Soc. Chim.* (3) 15 - (1896) - 691; 17 - (1897) - 279.
- 27) BOUTMY et CHATEAU, *Cosmos* 19 - (1861) - 117.
- 28) DUNSTAN et J. R. HILL, *Jour. Chem. Soc.* 1911 - 1843.
- 29) U. R. EVANS, *Jour. Chem. Soc.* 1932 - 2476.
- 30) E. HEYN et O. BAUER, *Mitt. Material pr.* 26 - (1908) - 77.
- 31) E. HEYN, O. BAUER et M. MUZDAN, *Zeit. f. Elektroch.* 9 - (1903) - 451.

- 32) G. GRUB, *Zeit. f. Elektroch.* 18 - (1912) - 189.
- 33) KRISTIANOWSKI, *Zeit. f. Elektroch.* 31 - (1925) - 625.
- 34) A. TRAVERS et J. AUBERT, *C.R.* 192 - (1931) - 161.
- 35) G. WETZLAR, *Schweigger's Jour.* 49 - (1826) - 487.
- 36) M. MUGDAN, *Zeit. f. Elektroch.* 9 - (1903) - 450.
- 37) A. TRAVERS et J. AUBERT, *C.R.* 194 - (1932) - 2308.
- 38) A. TRAVERS et J. AUBERT, *C.R.* 195 - (1932) - 138.
- 39) MUTHMANN et FRAUENBERGER, *Zeit. f. Elektroch.* 10 - (1904) - 920.
- 40) G. TAMMANN et KOSTER, *Zeit. anorg. Chem.* 123 - (1922) - 196.
- 41) H. LE CHATELIER et B. BOGITH, *C.R.* 167 - (1918) - 472.
- 42) FREUNDLICH, PATZCHEKE et ZOCHER, *Zeit. physik. Chem.* 128 - (1927) - 321;
130 - (1927) - 289.
- 43) HERZOG et CHAUDRON, *C. R.* 192 - (1931) - 837.
- 44) J. AUBERT, *Contribution à l'étude de la corrosion du fer*, Paris 1933, page 35.
- 45) W. J. MULLER et W. MACHU, *Monats. f. Chem.* 52 - (1929) - 474.
- 46) W. J. MULLER et O. LOWY, *Monats. f. Chem.* 49 - (1928) - 47.
- 47) W. J. MULLER et W. MACHU, *Zeit. physik. Chem. A.* 161 - (1932) - 147.
- 48) T. ANDREWS, *Phil. Mag.* (3) - 11 - (1837) - 554.
- 49) W. J. MULLER, *Zeit. f. Elektroch.* 36 - (1930) - 679.
- 50) H. G. BYERS et S. C. LANGDON, *Jour. Amer. Ch. Soc.* 36 - (1914) - 2004.
- 51) LIEBREICH et W. WIDERHOLT, *Zeit. f. Elektroch.* 30 - (1924) - 270.
- 52) W. J. MULLER, *Zeit. f. Elektroch.* 10 - (1904) - 832.
- 53) W. J. MULLER, *Zeit. physik. Chem.* 48 - (1904) - 577.
- 54) W. J. MULLER, *Zeit. f. Elektroch.* 11 - (1905) - 755.
- 55) W. J. MULLER, *Zeit. f. Elektroch.* 15 - (1909) - 696.
- 56) W. J. MULLER, *Zeit. physik. Chem.* 69 - (1909) - 460.
- 57) W. J. MULLER, *Zeit. f. Elektroch.* 30 - (1924) - 402.
- 58) W. J. MULLER et KONOPICKY, *Monatsch. f. Chem.* 48 - (1927) - 711.
- 59) W. J. MULLER et KONOPICKY, *Zeit. f. Elektroch.* 33 - (1927) - 401.
- 60) W. J. MULLER et KONOPICKY, *Zeit. f. Elektroch.* 34 - (1928) - 571.
- 61) W. J. MULLER et O. LOWY, *Monatsch. f. Chem.* 49 - (1928) - 47.
- 62) W. J. MULLER, *Zeit. f. Elektroch.* 38 - (1932) - 850.
- 63) W. J. MULLER et O. LOWY, *Monatsch. f. Chem.* 51 - (1929) - 73.
- 64) W. J. MULLER et O. LOWY, *Zeit. f. Elektroch.* 35 - (1929) - 656.
- 65) SBORGI, *Gazz. Chim. Ital.* 60 - (1930) - 449; 61 - (1930) - 846.
- 66) W. J. MULLER et W. MACHU, *Zeit. physik. chem. (Bodensteinfestband)* 1931 - 687.
- 67) W. J. MULLER, *Monatsch. f. Chem.* 1933.
- 68) G. GRUBE, *Zeit. f. Elektroch.* 26 - (1920) - 459.
- 69) G. T. FECHNER, *Schweigger's Jour.* (1828) - 142.
- 70) E. S. HEDGES, *Jour. Chem. Soc.* 1926 - 2877.
- 71) I. LANGMUIR, *Jour. Amer. Chem. Soc.* 38 - (1916) - 2273.
- 72) H. ALLEN, *Trans. Faraday Soc.* 9 - (1914) - 24.
- 73) E. LIEBREICH *Rost und Rostschutz* 1914 - 25.
- 74) E. BEEKER et H. HILBERG, *Zeit. f. Elektroch.* 31 - (1925) - 37.
- 75) W. R. DUNSTAN et J. R. HILL, *Jour. Chem. Soc.* 99 - (1911) - 1860.
- 76) WETZLAR, *Ann. Mines* (3) - 2 - (1832) - 322.

- 77) REICHINSTEIN, Zeit. f. Elektroch. 19 - (1913) - 672, 914 ; 20 - (1914) - 406 ; 21 - (1915) - 359 ; 33 - (1927) - 237.
- 78) HEDGES, Jour. Chem. Soc. 133 - (1928) - 969.
- 79) H. N. HUNTZICKER et L. KALHENBERG, Trans. Amer. Electroch. Soc. 63 - (1933) - 349.
- 80) LE BLANC et LEVI, Ann. Phys. (Boltsmann Feitschrift) 1904 - 183.
- 81) SACKUR et ALVARES, Zeit. f. Elektroch. 14 - (1908) - 607.
- 82) FREDENHAGEN, Zeit. physik. Chem. 63 - (1908) - 1.
- 83) SCHOCH et RANDOLPH, Jour. phys. chem. 44 - (1910) - 719.
- 84) EISENKOLB, Zeit. f. Elektroch. 31 - (1925) - 503.
- 85) W. J. MULLER, Monatsch. f. Chem. 48 - (1927) - 559.
- 86) W. J. MULLER, CAMERON et W. MACHU, Monatsch. f. Chem. 59 - (1932) - 73.
- 87) W. J. MULLER et O. LOWY, Zeit. f. Elektroch. 39 - (1933) - 872.
- 88) K. GEORGI, Zeit. f. Elektroch. 38 - (1932) - 681.
- 89) K. GEORGI, Zeit. f. Elektroch. 38 - (1932) - 714.
- 90) K. GEORGI, Zeit. f. Elektroch. 39 - (1933) - 736.
- 91) HOLLIS, Proc. Cambridge Soc. 12 - (1904) - 462.
- 92) NEWBERRY, Jour. Chem. Soc. 111 - (1917) - 472.
- 93) K. GEORGI, Zeit. f. Elektroch. 39 - (1933) - 209.
- 94) A.M. HAZEBRINK, Zeit. f. Elektroch. 34 - (1928) - 819.
- 95) E. MULLER, Zeit. Physik. Chem. (A) 159 - (1932) - 68.
- 96) E. MULLER et O. ESSIN, Zeit. f. Elektroch. 36 - (1930) - 903.
- 97) E. MULLER et K. SCHWABB, Zeit. f. Elektroch. 37 - (1931) - 185.
- 98) L. H. CALENDAR, Jour. Ins. Métal. 34 - (1925) - 57.
- 99) LE BON C.R. 131 - (1900) - 706.
- 100) GUNTHER SCHULZE, Ann. Phys. (4) 21 - (1906) - 929 ; 22 - (1907) - 543 ; 23 - (1907) - 226 ; 24 - (1907) - 43 ; 25 - (1908) - 775 ; 26 - (1908) - 372 ; 28 - (1909) - 787 ; 34 - (1911) - 657 ; 41 - (1913) - 593 ; 44 - (1914) - 1106.
- 101) LORENZ, Zeit. anorg. Chem. 12 - (1896) - 393.
- 102) G. GRUBE et METZGER, Zeit. f. Elektroch. 29 - (1923) - 17.
- 103) KUESSNER, Zeit. f. Elektroch. 16 - (1910) - 754.
- 104) NEWBERRY, Jour. Chem. Soc. 10 - (1916) - 1051.
- 105) ECKARDT et GOLDSMITH, Zeit. physik. Chem. 56 - (1906) - 385.
- 106) ROTHMUND, Zeit. physik. Chem. 11 - (1924) - 384.
- 107) STEINHERZ, Zeit. f. Elektroch. 30 - (1924) - 279.
- 108) ELBS et FISCHER, Zeit. f. Elektroch. 7 - (1900) - 343.
- 109) W. J. MULLER et KONOPICKY, Monatsch. f. Chem. 52 - (1929) - 442.
- 110) C. W. BENNETT et W.S. BURNHAM, Jour. phys. chem. 21 - (1917) - 107.
- 111) W. J. MULLER et HOLLECK, Monatsch. f. Chem. 52 - (1929) - 425.
- 112) W. J. MULLER et HOLLECK, Monatsch. f. Chem. 52 - (1929) - 409.
- 113) E. MULLER et SPITZER, Zeit. f. Elektroch. 13 - (1907) - 25.
- 114) KUTZELNIGG, Zeit. f. Elektroch. 39 - (1933) - 67.
- 115) MARINO, Gazz. chim. ital. 35 - (1905) - 193.
- 116) KOERNER, Trans. amer. électroch. Soc. 31 - (1917) - 221.
- 117) MARINO, Zeit. anorgan. Chem. 39 - (1904) - 152.
- 118) W. J. MULLER, Zeit. f. Elektroch. 10 - (1904) - 929.

- 119) COHEN et JACOBSON, Zeit. anorgan. Chem. 55 - (1907) - 335.
- 120) W. J. SCHUTT et A. WALTON, Trans. Farad. Soc. 28 - (1932) - 740.
- 121) SCHONN, Zeit. anal. Chem. 10 - (1871) - 291.
- 121b) TAMMANN Stahl und Eisen, 42 - (1922) - 577.
- 122) B. STRAUSS, Stahl und Eisen 45 - (1925) - 1202.
- 123) BENEDICKS et SUNDBERG, Ins. of Metal. Août 1926.
- 124) STAEGER, Cong. intern. ess. matér. Septembre 1927.
- 125) HOCHMANN, RIST et MICHEL XIII^e Cong. Chim. Ind. Sept. 1933.
- 126) POMEY, VOULET et VERY XI^e Cong. Chim. Ind. Sept. 1931.
- 127) U. R. EVANS, La corrosion des métaux tr. fr. 1928, p. 56.
- 128) BEETZ, Pogg. Ann. 62 - (1844) - 234; 63 - (1844) - 415; 67 - (1846) - 186; 127 - (1866) - 45
- 129) WIEDEMANN, Lehrbuch der Elektrizität 1883, vol. 2.
- 130) F. HABER et GOLDSMITH, Zeit. f. Elektroch. 12 - (1906) - 49.
- 131) KRASSA, Zeit. f. Elektroch. 15 - (1901) - 490.
- 132) E. MULLER et SPITZER, Zeit. anorgan. Chem. 50 - (1906) - 321.
- 133) U. R. EVANS et J. STOCKDALE, Jour. Chem. Soc. 1929 - 2651.
- 134) MICHELI, Arch. Soc. Phys. Natur. 165 - (1900) - 122.
- 135) W. J. MULLER et KÖNIGSBERGER, Zeit. Phys. 5 - (1904) - 413, 797; 6 - (1905) - 8, 47; 7 - (1906) - 796.
- 136) L. TRONSTAD, Zeit. physik. Chem. (A) 142 - (1929) - 241; 158 - (1932) - 397.
- 137) FREDENHAGEN, Zeit. physik. Chem. 43 - (1903) - 1.
- 138) W. RATHERT, Zeit. Physik. Chem. 86 - (1914) - 567.
- 139) ISGARISCHEW et OBROTASCHewa, Zeit. f. Elektroch. 29 - (1923) - 428.
- 140) F. FLADE, Zeit. physik. Chem. 76 - (1911) - 513.
- 141) BELCK, Dissertation Halle 1887.
- 142) SCHÖCH, Trans. Farad. Soc. 9 - (1914) - 274.
- 143) JORDIS, Zeit. Elektroch. 11 - (1905) - 787.
- 144) G. TAMMANN, Zeit. anorgan. Chem. 107 - (1919) - 104.
- 145) H. G. BYERS, Jour. amer. chem. Soc. 30 - (1908) - 1718.
- 146) LE BLANC, Zeit. f. Elektroch. 6 - (1900) - 472.
- 147) LE BLANC, Lehrbuch der Elektrochemie 1914.
- 148) O. SCKUR, Zeit. f. Elektroch. 10 - (1904) - 841.
- 149) E. GRAVE, Zeit. physik. Chem. 77 - (1911) - 513.
- 150) FINKELSTEIN, Zeit. physik. Chem. 39 - (1902) - 91.
- 151) A. SMITS, La théorie de l'allotropie trad. franç. 1923.
- 152) A. SMITS, Zeit. physik. Chem. 88 - (1914) - 743; 90 - (1915) - 723; 92 - (1916) - 1.
- 153) H. GERDING et A. KARSSSEN, Zeit. f. Elektroch. 31 - (1925) - 135.
- 154) A. S. RUSSELL, Nature 115 - (1925) - 455; 117 - (1926) - 47.
- 155) A. S. RUSSELL, EVANS et S. W. RUSSEL, Jour. Chem. Soc. 1926 - 1877.
- 156) R. SWINNE, Zeit. f. Elektroch. 31 - (1925) - 422.
- 157) U. SPORGI, Atti Linc. (6) 1 - (1925) - 315, 388.
- 158) JANITSKI, Zeit. physik. Chem. (A) 160 (1932) - 245.
- 159) W. J. MULLER, Die Bedeckungstheorie der Passivität der Metalle und ihre experimentelle Begründung. Berlin 1933.
- 160) EVANS, Jour. Chem. Soc. 1930 - 1773.
- 161) NEUMANN, Zeit. physik. Chem. 14 - (1894) - 215.

- 162) KUSTER, Zeit. f. Elektroch. 7 (1900) - 257.
- 163) SIEMENS, Zeit. anorgan. Chem. 41 - (1904) - 249.
- 164) EULER, Zeit. anorgan. Chem. 41 - (1904) - 93.
- 165) THOMPSON et SAGE, Jour. amer. Chem. Soc. 30 - (1908) - 714.
- 166) SCHXEITZER, Zeit. Elektroch. 15 - (1909) - 602.
- 167) SCHOCH, Trans. amer. Electroch. Soc. 14 - (1908) - 99.
- 168) SCHOCH, Amer. Chem. Jour. 41 - (1909) - 208.
- 169) SCHILDBACH, Zeit. f. Elektroch. 16 - (1910) - 969.
- 170) SMITS et LOBRY de BRUYN, Proc. Acad. Sci. Amsterdam 20 - (1918) - 394.
- 171) LOBRY de BRUYN, Rec. trav. chim. 40 - (1921) - 30.
- 172) MURATA, Bull. Chem. Soc. Japan 3 - (1928) - 57.
- 173) MURATA, Bull. Chem. Soc. Japan 3 - (1928) - 267.
- 174) HARING et VAN DEN BOSCHE, Jour. phys. Chem. 33 - (1929) - 161.
- 175) E. NEWBERRY, Am. Chem. Soc. 51 - (1929) - 1429.
- 176) J. HEYROWSKY et B. SOUCEK, C.R. 183 - (1926) - 125.
- 177) LEWIS et LACEY, Jour. Amer. Chem. Soc. 36 - (1914) - 804.
- 178) LEWIS, Jour. amer. Chem. Soc. 28 - (1906) - 158.
- 179) T. H. RICHARDS et G. E. BEHR, Zeit. physik. Chem. 58 - (1907) - 401.
- 180) PORFIROFF, Bull. Soc. Chim. oct. 1934 C.P. 372.
- 181) Mc AULAY et SPOONER, Proc. Roy. Soc. A. 138 - (1932) - 494.
- 182) MEUNIER et BIHET, C.R. 13^e Cong. Chim. Ind. (1933) - 444.
- 183) Mc AULAY et WHITE, Jour. chem. Soc. 1930 - 194.
- 184) BODFORSS, Zeit. physik. Chem. (A) 160 - (1932) - 141.
- 185) STEINER et KAHLENBERG, Trans. amer. Electroch. Soc. 66 - (1934) - 1.
- 186) W. H. CORRE et H. V. TARTAR; J. Amer. Chem. Soc. 56 (1934) - 48.
- 187) POGGENDORF, Pogg. Ann. 54 - (1841) - 371.
- 188) TRONSTAD et BORGMANN, Trans. Faraday Soc. 30 (1934) - 348.
- 189) TRONSTAD et HOVERSTAD, Trans. Faraday, Soc. 30 (1934) - 362.
- 190) TRONSTAD et HOVERSTAD, Zeit. physik. Chem. (A) 170 - (1934) - 172.
- 191) BERTHELOT C. R. 86 - (1878) - 71.
- 192) LANGMUIR, Jour. amer. Chem. Soc. 37 - (1915) - 1139.
- 193) BENTON et ELGIN, Jour. amer. Chem. Soc. 48 - (1926) - 3027. Ces deux références
d'après : The adsorption of gases by solids S. J. GREGG (London 1934).
- 194) RIESENFELD et EGIDIUS, Zeit. anorg. Chem. 85 - (1913) - 217.
- 195) JANNASCH et GOTTSCHALK J. prakt. Chem. (2) 73 - (1906) - 497.
- 196) MAQUENNE C. R. 94 - (1882) - 725.

Ces trois dernières références d'après :

PASCAL traité de Chimie minérale T.I. p. 375.

DEUXIÈME THÈSE

Propositions données par la Faculté

CELLULES PHOTO-ÉLECTRIQUES = APPLICATIONS
